CHEMISCHE MINERALOGIE

VON

DR. REINHARD BRAUNS

O. PROFESSOR DER MINERALOGIE UND GEOLOGIE AN DER UNIVERSITÄT GIESSEN.

MIT 32 ABBILDUNGEN IM TEXT.

LEIPZIG

CHR. HERM. TAUCHNITZ

1896.

MAX BAUER

IN HERZLICHER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Vorwort.

In dem Werke, das ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, habe ich mich bemüht, die Lehren der chemischen Mineralogie unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen im Zusammenhang darzustellen.

Bei dem grossen Umfang dieses Gebietes war es von Wichtigkeit, bei der Auswahl des Stoffes ein gewisses Maass einzuhalten. Der Forscher, welcher eins der Theilgebiete zu seinem Arbeitsfeld erwählt hat, wird daher leicht Lücken entdecken oder manchmal die Darstellung für zu knapp halten; andere halten vielleicht dies oder jenes immer noch für zu weitläufig oder gar für überflüssig, es sind dies Vorwürfe, die keinem derartigen Werke erspart bleiben. Die Literaturangaben ermöglichen es einem jeden, eine Frage weiter zu verfolgen, sie enthalten das wichtigste von dem, was mir bekannt geworden ist, machen aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Wie in jeder Wissenschaft giebt es auch in der chemischen Mineralogie noch viele ungelöste Probleme. Ich würde mich freuen, wenn es mir gelungen sein sollte, sie hervortreten zu lassen und hierdurch zu weiteren Arbeiten anzuregen.

Ich darf nicht verschweigen, dass ich vieles von dem, was ich gebe, andern verdanke, dem langjährigen Gedankenaustausch mit M. Bauer in Marburg, dem Verkehr mit O. Lehmann in Karlsruhe und dem Studium dessen inhaltreicher „Molekularphysik“, den Werken von W. Ostwald und W. Nernst und vielen andern.

So möge denn das Werk eine wohlwollende Aufnahme finden!

Giessen, im Juli 1896.

Reinhard Brauns.

Inhalt.

Erster Theil.

Die Bestandtheile der Mineralien und ihre Ermittlung.

Zweiter Theil.

Der Aggregatzustand der Mineralien und seine Aenderung.

Dritter Theil.

Die Form der Mineralien und das Wachsen der Krystalle.

Vierter Theil.

Beziehungen zwischen der Form und der chemischen Zusammensetzung der Krystalle.

Fünfter Theil.

Die Nachbildung der Mineralien.

Sechster Theil.

Die Entstehung der Mineralien in der Natur.

Siebenter Theil.

Die Verwitterung der Mineralien.

Achter Theil.

Die Constitution der Mineralien.

Abkürzungen in den Citaten.

A. Chim.	=	Annales de Chimie et de Physique.
B. B.	=	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull. min.	=	Bulletin de la société minéralogique de France 1878—1885; von 1886 an: Bulletin de la société française de Minéralogie.
C. r.	=	Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris.
J. B.	=	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, begründet von Liebig und Kopp. Giessen und Braunschweig.
J. pr. Ch.	=	Journal für praktische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann 1833—1869. Seit 1870 Neue Folge (N. F.).
L. A.	=	Annalen der Chemie und Pharmacie, begründet von Liebig und Geiger. Seit 1873 Liebigs Annalen der Chemie.
N. Jb.	=	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie.
P. A.	=	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. Leipzig 1824—1877. Siehe auch W. A.
S. W. A.	=	Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Wien.
T. M. M.	=	Mineralogische Mittheilungen, gesammelt von G. Tschermak 1871 bis 1877. Mineralogische und Petrographische Mittheilungen, herausgegeben von G. Tschermak 1878—1889. Tschermak's Mineralogische und Petrographische Mittheilungen, herausgegeben von F. Becke seit 1890.
W. A.	=	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von G. Wiedemann seit 1877. Siehe auch P. A.
Z. g. G.	=	Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft.
Z. Kr.	=	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, herausgegeben von P. Groth.
Z. phys. Ch.	=	Zeitschrift für physikalische Chemie, herausgegeben von W. Ostwald.

CHEMISCHE MINERALOGIE.

Einleitung.

Die chemische Mineralogie umfasst Theile der analytischen und physikalischen Chemie, der Krystallographie und Geologie und ist selbst ein Theil der Mineralogie, die sich die Erforschung aller Eigenschaften der Mineralien zur Aufgabe gemacht hat.

Die analytische Chemie lehrt uns die Zusammensetzung der Mineralien ermitteln und das Verhältniss, in dem die Bestandtheile in ihnen verbunden sind, durch eine chemische Formel ausdrücken.

Die physikalische Chemie macht uns mit den Gesetzen bekannt, nach denen sich der Aggregatzustand der Mineralien ändert, und die Krystallographie lehrt uns die Formen kennen, in denen die Mineralien im festen Aggregatzustand auftreten, die Gesetze, welche in diesen Formen herrschen und die Beziehungen, die zwischen der Form und der Zusammensetzung bestehen.

Die Geologie führt uns in die Werkstätten, in denen die Mineralien entstanden sind und entstehen. Sie macht uns mit dem Bau der Erdkruste bekannt und führt uns in dem Magma der Laven und den Gewässern, die in der Erde circuliren und in dem Meere sich sammeln, die Reagentien vor, aus denen die Natur die Mineralien bildet. Aufgabe der chemischen Mineralogie bleibt es, die Bedingungen klar zu legen, unter denen die Mineralien hieraus entstanden sind und die Processe zu verfolgen, die auf die Zerstörung der Mineralien hinarbeiten.

Um diese Aufgabe zu lösen, bedient sie sich des Experimentes und versucht durch chemische Synthese die Mineralien nachzubilden und durch chemische Reaktionen eine Umwandlung von Mineralien herbeizuführen, um die Anschauungen zu bestätigen oder zu widerlegen, die wir uns nach dem Vorkommen der Mineralien in der Erdkruste über ihre Entstehung und den Verlauf ihrer Verwitterung gemacht haben.

Am Schluss vereinigen sich diese Wissenschaften, um aus dem chemischen Verhalten der Mineralien, aus den Erscheinungen, die mit einer Aenderung des Aggregatzustandes verbunden sind, aus der Krystallform, den Verwitterungs-

produkten, dem Verlauf von gelungenen Nachbildungen und aus dargestellten Derivaten der Mineralsubstanzen die chemische Constitution der Mineralien zu ergründen, eine Aufgabe, deren Lösung schon mehrfach in Angriff genommen, aber ebenso oft gescheitert ist; es besteht jedoch begründete Hoffnung, dass es mit Hilfe der physikalischen Chemie gelingen werde, auch über die Constitution der Mineralien Aufklärung zu erhalten.

Die Aufgaben, die wir uns gestellt haben, werden wir in den folgenden Capiteln behandeln:

I. Die Bestandtheile der Mineralien und ihre Ermittlung.
II. Der Aggregatzustand der Mineralien und seine Aenderung.
III. Die Form der Mineralien und das Wachsen der Krystalle.
IV. Beziehungen zwischen der Form und der chemischen Zusammensetzung der Krystalle.
V. Die Nachbildung der Mineralien.
VI. Die Entstehung der Mineralien in der Natur.
VII. Die Verwitterung der Mineralien.
VIII. Die Constitution der Mineralien.

Erster Theil.

Die Bestandtheile der Mineralien und ihre Ermittlung.

I. Die Elemente, ihr Vorkommen und ihre Verbreitung in den Mineralien.

In den Mineralien sind alle bis jetzt bekannten unzerlegten Stoffe, die wir Elemente nennen, vertreten; dies gilt auch dann noch, wenn die freien gasförmigen Elemente und Verbindungen, welche in der Erdkruste vorkommen und die Atmosphäre bilden, wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure u. a. von den Mineralien ausgeschlossen werden und nur die starren oder tropfbarflüssigen, homogenen unorganischen Naturprodukte als Mineralien gelten. Auch in den Körpern, welche aus dem Himmelsraum auf die Erde gefallen sind, den Meteoriten, sind bis jetzt nur solche Elemente nachgewiesen, welche schon vorher in den aus der Erdkruste stammenden Mineralien bekannt waren.

Die Zahl der bis jetzt bekannten Elemente beträgt etwa 70; genau lässt sie sich nicht angeben, weil es von einigen Stoffen immer noch unsicher ist, ob sie unzerlegbar seien oder nicht; zu diesen gehören u. a. Erbium, Samarium, Thulium, Decipium und Didym, welch letzteres z. B. aus zwei Elementen, dem Praseodym und Neodym, bestehen soll. Die Namen der Elemente, ihre Symbole und Atomgewichte sind in der folgenden Tabelle (nach W. Ostwald, Allgemeine Chemie, I, (2) S. 126) zusammengestellt; das Atomgewicht von Sauerstoff ist hierbei gleich 16 gesetzt, das des Wasserstoffs ist dann sehr annähernd 1 (die gefundenen Werte liegen zwischen 0·9997 und 1·0075).

1. Aluminium	Al = 27·1		11. Calcium	Ca = 40·0
2. Antimon	Sb = 120·3		12. Cer	Ce = 140·2
3. Arsen	As = 75·0		13. Chlor	Cl = 35·4
4. Baryum	Ba = 137·0		14. Chrom	Cr = 52·2
5. Beryllium	Be = 9·1		15. Didym, Di	Pr = 143.6
6. Blei	Pb = 206·9			Nd = 140·8
7. Bor	B = 11·0		16. Eisen	Fe = 56.0
8. Brom	Br = 80·0		17. Erbium	Er = 166·0
9. Cadmium	Cd = 112·1		18. Fluor	Fl = 19·0
10. Cäsium	Cs = 132·9		19. Gallium	Ga = 69·9

20. Germanium	Ge =	72·3		45. Samarium	Sa =	150·0
21. Gold	Au =	197·2		46. Sauerstoff	O =	16·0
22. Indium	In =	113.7		47. Scandium	Sc =	44·1
23. Iridium	Ir =	193·2		48. Schwefel	S =	32·1
24. Jod	J =	126·9		49. Selen	Se =	79·1
25. Kalium	K =	39·1		50. Silber	Ag =	107·9
26. Kobalt	Co =	59·1		51. Silicium	Si =	28·4
27. Kohlenstoff	C =	12·0		52. Stickstoff	N =	14·0
28. Kupfer	Cu =	63·3		53. Strontium	Sr =	87·5
29. Lanthan	La =	138·5		54. Tantal	Ta =	182·8
30. Lithium	Li =	7·0		55. Tellur	Te =	125·0
31. Magnesium	Mg =	24·4		56. Thallium	Tl =	204·1
32. Mangan	Mn =	55·1		57. Thorium	Th =	232·4
33. Molybdän	Mo =	96·1		58. Thulium (Decipium)	Tu =	171·0
34. Natrium	Na =	23·0		59. Titan	Ti =	48·1
35. Nickel	Ni =	58·5		60. Uran	U =	239·4
36. Niobium	Nb =	94·2		61. Vanadin	Vd =	51.2
37. Osmium	Os =	191·6		62. Wasserstoff	H =	1·0
38. Palladium	Pd =	106·7		63. Wismuth	Bi =	208·0
39. Phosphor	P =	31·0		64. Wolfram	W =	184·0
40. Platin	Pt =	194·8		65. Ytterbium	Yb =	173·2
41. Quecksilber	Hg =	200·4		66. Yttrium	Y =	89·0
42. Rhodium	Rh =	103·1		67. Zink	Zn =	65·4
43. Rubidium	Rb =	85·4		68. Zinn	Sn =	118·1
44. Ruthenium	Ru =	103·8		69. Zirkonium	Zr =	90·7

Ausser den genannten Elementen wird Helium als Bestandtheil der Sonne aufgeführt und soll in dem Mineral Cleveit[1] vorhanden sein. Argon, jüngst als Bestandtheil der atmosphärischen Luft entdeckt, soll auch in einigen Mineralien (Cerit, Uranit[2] u. a.) enthalten sein und beide sind in dem Gas, das einer Quelle in Wildbad entströmt, und neuerdings in noch andern Quellen[3] nachgewiesen worden.

Elemente in freiem Zustande. Nur eine beschränkte Zahl der Elemente findet sich auf der Erde in freiem Zustande, die meisten sind wegen ihrer grossen „Verwandtschaft“ zu andern Elementen in der Erdkruste nicht beständig, sie sind mit andern Elementen zu chemischen Verbindungen vereinigt.

Die Elemente, die in der Natur als Mineralien, im sogen. gediegenen Zustande vorkommen, sind die folgenden:

Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Blei, Eisen, Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Antimon, Arsen, Wismuth, Schwefel, Selen, Tellur, Kohlenstoff.

[1] C. r. **120,** 834.
[2] Chem. News **71,** 271.
[3] Referat in Zeitschr. f. phys. Chemie **19,** 364. 1896.

Von diesen kommen in gediegenem Zustande am häufigsten vor: Gold, Silber, Kupfer, Schwefel und Kohlenstoff (als Graphit und Diamant), weniger häufig Antimon, Arsen, Wismuth, Quecksilber und Platin, die übrigen sind selten.

Das gediegen vorkommende Eisen ist fast ausschliesslich in Meteoriten auf die Erde gefallen, ist Meteoreisen und enthält als solches stets Nickel, oft auch Kobalt, bisweilen noch Phosphor und Kohlenstoff, ist aber dann mit diesen zu chemischen Verbindungen vereinigt. Ob die in dem Basalt von Ovifak auf der grönländischen Insel Disco i. J. 1870 von Nordenskjöld entdeckten, bis 500 Centner schweren Eisenblöcke meteorischen oder tellurischen Ursprungs seien, ist noch unentschieden; das Vorkommen deutet auf tellurischen Ursprung hin. Kleine Flitterchen von metallischem Eisen sind in Basalten nicht selten; auch in einem Olivingestein von Neu-Seeland hat man Nickeleisen nachgewiesen. Quecksilber bildet mit Gold und Silber gemischt noch natürliche Amalgame. Platin und die sogen. Platinmetalle, mit Ausnahme höchstens von Palladium, sind nie rein; Platin enthält Eisen, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, auch Gold und Kupfer in verschiedenen Mengen, überhaupt sind in der Regel mehrere Platinmetalle in einem Mineral vereinigt, das alsdann nach dem vorherrschenden benannt wird; untergeordnet sind immer Ruthenium und Rhodium, die beide ausser in Platin im Osmiridium sich finden. Palladium und Rhodium kommen auch in Gold als Beimischung vor. Ob Selen im freien Zustande vorkommt, ist noch nicht ganz sicher, als Beimischung tritt es in Tellur und Schwefel auf.

Im ganzen finden sich also etwa 19 Elemente im freien Zustande als Mineralien, und von diesen ist nur etwa die Hälfte einigermaassen häufig und verbreitet, und nur wenige — Platin, die Platinmetalle und Gold — kommen fast ausschliesslich in gediegenem Zustande vor, indem unter den Mineralien bis jetzt nur eine Platinverbindung (Sperrylit $(Pt, Rh)(As, Sb)_2$), eine Rutheniumverbindung (Laurit $(Ru, Os)S_2$), und nur wenige Goldverbindungen (Maldonit Au_2Bi, Petzit $(Ag, Au)_2Te$, Schrifterz $(Au, Ag)Te_2$, Blättererz) und einige andere (Calaverit, Weisstellur), die vielleicht nur Gemenge sind, bekannt sind; die übrigen Elemente kommen fast alle häufiger in Verbindungen vor, als im freien Zustande.

Elemente in Verbindungen. Die meisten Elemente treten nur in Verbindungen auf, in denen sie zu zweien oder in grösserer Zahl nach den bestimmten Gewichtsverhältnissen vereinigt sind, die in dem Gesetz der constanten und multiplen Proportionen ihren Ausdruck finden.

Die Zahl der hiernach möglichen chemischen Verbindungen ist unendlich gross, und man könnte wohl erwarten, dass auch die Zahl der Mineralien unbegrenzt wäre; dies ist aber nicht der Fall, vielmehr ist sie verhältnismässig sehr klein, indem alle Elemente nur ungefähr 1000 Mineralien bilden. Allerdings werden jährlich noch neue Mineralien entdeckt, aber immer bleibt ihre Zahl verhältnissmässig klein. Diese Thatsache findet ihre Erklärung in der Seltenheit vieler Elemente und der Unbeständigkeit vieler Verbindungen.

Man kann die Elemente nach der Häufigkeit ihres Vorkommens in Verbindungen in mehrere Gruppen theilen, die natürlich nicht scharf von einander zu trennen sind. Als seltene Elemente kann man etwa die folgenden bezeichnen:

Cäsium, Rubidium, Thallium, Cadmium, Gallium, Indium, Germanium, Gold, Platin und Platinmetalle, Cer, Lanthan, Didym, Erbium, Yttrium, Ytterbium, Scandium, Thulium, Samarium, Thorium, Niobium, Tantal, Selen, Tellur, Brom, Jod.

Einige von diesen Elementen sind nur in ganz geringer Menge in gewissen Verbindungen enthalten und bilden niemals einen wesentlichen Bestandtheil eines selbständigen Minerals; es ist dies Rubidium, Gallium, Indium, Scandium, Thulium, Ytterbium und Samarium. Andere, wie Cäsium, Thallium, Cadmium, Germanium, Platin und Ruthenium, auch Brom und Jod sind nur von dem einen oder anderen Mineral wesentliche Bestandteile, kommen im übrigen, wie die ersten, nur untergeordnet, zum Theil weit verbreitet, wie Cäsium, Brom und Jod, zum Theil sehr selten, wie Germanium, oder ausserdem nur gediegen, wie Platin und Ruthenium, vor. Von den übrig bleibenden Elementen kommt jedes in mehr als einem Mineral in erheblicher Menge vor, diese Mineralien sind aber ausnahmslos nur wenig verbreitet und kommen nirgends in grossen Massen vor, und immer ist ihre Zahl verhältnissmässig beschränkt.

Vorkommen dieser seltenen Elemente in den Mineralien[1]. Cäsium ist wesentlicher Bestandtheil von Pollux, $H_2Cs_2Al_2Si_5O_{15}$ mit circa 34% Cs_2O; untergeordnet im Kaliumalaun der Insel Volcano, im seltenen Rhodizit, einem Kalium-Aluminiumborat, in Spuren in Lithionglimmer, Triphylin, Petalit, Orthoklas, Carnallit, Natronsalpeter; ausserdem in Salzsoolen.

Rubidium in Lithionglimmer (bis 1%), Rhodizit, Spuren in denselben Mineralien und Soolen wie Cäsium.

Thallium, grössere Mengen (16—18%) im Crookesit $(Cu, Tl, Ag)_2Se$, einem noch wenig bekannten, sehr seltenen Mineral, und wesentlicher Bestandtheil von Lorandit $(TlAsS_2)$ mit $59^1/_2$%; sonst nur in Spuren in manchem Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Selenkupfer, Lithionglimmer, Carnallit; im Kaliumalaun und Schwefel der Insel Volcano.

Cadmium wesentlicher Bestandtheil von Greenockit CdS mit ca. 77·5 Cd, in geringer Menge bisweilen in Zinkblende (bis $3^1/_2$% Cd) und Zinkspath (Galmei) (bis 3·4 $CdCO_3$).

Gallium und Indium in Spuren in manchen Zinkblenden.

Germanium wesentlicher Bestandtheil von Argyrodit, Ag_6GeS_5 mit etwa 7% Ge; soll auch im Euxenit (0·1%), Samarskit, Tantalit, Fergusonit, Niobit und Gadolinit auftreten und ist kürzlich in einem bolivianischen Mineral, dem Franckeit $(5PbS.2SnS_2.Sb_2S_3)$, nachgewiesen worden.

Gold ausser in den oben genannten Verbindungen (s. S. 5) in geringen Mengen in Arseneisen, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies u. s. w.

Platin und Ruthenium s. S. 5.

Spuren von Palladium finden sich auch in den Selenerzen des Harzes.

Cer ist immer begleitet von Lanthan und Didym, oft noch von Yttriummetallen, und ist mit diesen wesentlicher Bestandtheil von zum Theil sehr seltenen Mineralien, wie Tysonit $(Ca, La, Di)Fl_3$, Fluocerit $(Ce, La, Di)_2OFl_4$ und Yttrocerit, den kompliciert zusammengesetzten fluorhaltigen Carbonaten, Bastnäsit und Parisit. Ferner in den Phosphaten Xenotim $(Y, Ce)PO_4$, Monazit $(Ce, La, Di)PO_4$, Rhabdophan

[1] Die chemischen Formeln sind in dieser Zusammenstellung so geschrieben, dass sie die Zusammensetzung der Verbindungen möglichst kurz und klar zum Ausdruck bringen.

(Ce, La Di, Y, Er) $PO_4 . H_2O$; in Silicaten, besonders dem Cerit (Ce, La, Di)$_4 Si_3O_{12} . 3H_2O$ mit ca. 70% Ce_2O_3, ferner in Gadolinit, Orthit, Yttrotitanit, Johnstrupit, Mosandrit, Rinkit und einigen anderen sehr seltenen Silicaten; in Verbindung von titansauren Salzen mit Niobaten: Euxenit, Aeschynit, Polymignyt, Dysanalyt; in Tantalaten und Niobaten: Fergusonit, Yttrotantalit, Pyrochlor, Samarskit und anderen.

Lanthan bildet mit wenig Didym ein Carbonat: Lanthanit (La, Di)$_2$(CO_3)$_3$. 9H_2O mit ca. 55% La_2O_3 + Di_2O_3; ferner mit Cer in den meisten oben genannten Mineralien, besonders in Cerit, Gadolinit, Monazit, Euxenit.

Didym soll ein Carbonat $Di_2(CO_3)_3 . 8H_2O$ bilden, ausserdem stets Begleiter von Cer und Lanthan.

Erbium immer zusammen mit Yttrium in Gadolinit, Orthit, Kainosit, Fergusonit, Yttrotantalit, Euxenit, Xenotim, Monazit, Rhabdophan, Samarskit, Yttrocerit, in Sipylit (wesentlich niobsaures Erbium).

Yttrium soll ein Carbonat, den Tengerit, bilden; meist in denselben Mineralien wie Erbium; ferner im Yttrotitanit und einigen sehr seltenen Silicaten.

Ytterbium in Orthit (Allanit), Gadolinit, Euxenit nachgewiesen.

Scandium in Gadolinit, Euxenit, Yttrotitanit.

Thulium soll in den Erden des Gadolinit enthalten sein.

Samarium angeblich im Didym des Samarskit.

Thorium im Thorit $ThSiO_4$ (bis ca. 70% ThO_2), Monazit (bis 18% ThO_2), Aeschynit (bis 17% ThO_2), Pyrochlor (bis 7% ThO_2), in Euxenit, Gadolinit, Orthit, Bröggerit, einem thorium- und bleihaltigen Uranoxyd, und anderen.

Niobium in Niobaten: Niobit (Columbit) $FeNb_2O_6$ mit ca. 78% Nb_2O_5, Tantalit, Pyrochlor (ca. 50% Nb_2O_5), Fergusonit (ca. 45% Nb_2O_5), Koppit, Annerödit, Samarskit (ca. 40% Nb_2O_5); in Verbindungen von titansauren Salzen und Niobaten: Aeschynit (ca. 32% Nb_2O_5), Euxenit, Dysanalyt, Polymignyt, Polykras; in Wöhlerit, einem zirkon- und niobhaltigen Silicat und anderen.

Tantal in Tantalit und Tapiolit Fe(Ta, Nb)$_2O_6$ mit ca. 76% Ta_2O_5, Samarskit (ca. 15% Ta_2O_5), Fergusonit (10—27% Ta_2O_5). Yttrotantalit.

Selen wesentlicher Bestandtheil von Selenblei PbSe, Selensilber Ag_2Se, Selenkupfer Cu_2Se, Eukairit (Cu, Ag)$_2$Se, Selenkupferblei (Pb, Cu_2)Se, Umangit Cu_3Se_2, Selenquecksilber HgSe, Onofrit Hg(S, Se), Selenwismuthglanz Bi_2(Se, S)$_3$, Selenbleiwismuthglanz $PbBi_2$(S, Se)$_4$, Chalkomenit $CuSeO_3 . 2H_2O$, Selenbleispat $PbSeO_4$, Spuren in Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende.

Tellur in den den Selenverbindungen analogen Tellurerzen: PbTe, Ag_2Te, HgTe, den oben (S. 5) genannten Goldverbindungen: Petzit, Schrifterz und Blättererz; in Tellurwismuthsilber (Tapalpit) (Ag_2)$_3$$Bi_2(S, Te)_6$; Tellurit TeO_2; einer Nickelverbindung Ni_2Te_3 (Melonit); in Tellurwismuthglanz Bi_2Te_3 und anderen.

Brom wesentlicher Bestandtheil von Bromsilber AgBr; in Chlorbromsilber (Embolit) Ag(Cl, Br), und Jodobromit Ag(Cl, Br, J); geringe Mengen sind dem Carnallit der Abraumsalze vielleicht als Bromcarnallit beigemischt.

Jod wesentlicher Bestandtheil von Jodsilber AgJ, in Jodobromit, Schwartzembergit Pb_3O_2(J, Cl)$_2$; geringe Mengen in Phosphoriten und namentlich im rohen Natronsalpeter (Caliche); es ist hierin zum Theil als Kalkjodat Ca(JO_3)$_2$ (als Mineral Lautarit genannt) und als Doppelsalz von jodsaurem und chromsaurem Kalk 7Ca(JO_3)$_2$. 8$CaCrO_4$, Ditzeït genannt, enthalten.

Häufiger als die eben aufgezählten, aber immer noch in wenig zahlreichen oder wenig verbreiteten Mineralien kommen die folgenden Elemente vor:

Lithium, Beryllium, Quecksilber, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Zinn, Titan, Zirkonium, Vanadin.

Lithium wesentlicher Bestandtheil der Phosphate: Triphylin Li(Fe, Mn)PO_4, Lithiophilit Li(Mn, Fe)PO_4, Amblygonit Li(Al . Fl)PO_4; der Silicate: Eukryptit $LiAlSiO_4$, Spodumen LiAl(SiO_3)$_2$, Petalit LiAl(Si_2O_5)$_2$, und der Lithionglimmer; geringe Mengen in Psilomelan, Turmalin, Spuren in vielen Feldspathen, dem rohen Natronsalpeter und in vielen Mineralwässern.

Beryllium wesentlicher Bestandtheil von Chrysoberyll $BeAl_2O_4$, den Phosphaten: Beryllonit $NaBePO_4$ und Herderit $[Ca(Fl,OH)]BePO_4$, dem Borat Hambergit $Be_2(OH)BO_3$, den Silicaten: Phenakit Be_2SiO_4, Trimerit $(Mn,Ca)_2SiO_4.Be_2SiO_4$, Eudidymit $HNaBeSi_3O_8$, Bertrandit $H_2Be_4Si_2O_9$, Euklas $HBeAlSiO_5$, Gadolinit $(Fe,Be)_3(Y,Er,Ce$ u. s. w.$)_2Si_2O_{10}$, Melinophan $NaCa_2Be_2FlSi_3O_{10}$, Leukophan $NaCaBeFlSi_2O_6$, Helvin, Danalith und vor allem Beryll $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.

Quecksilber ausser in Amalgam (s. S. 5) besonders in Zinnober HgS; ferner in den seltenen Mineralien: Metacinnabarit HgS, Selenquecksilber $HgSe$, Onofrit $Hg(S,Se)$, Tellurquecksilber $HgTe$; Livingstonit $Hg_2Sb_8S_{13}$, Quecksilberfahlerz, Quecksilberhornerz Hg_2Cl_2, als Jodverbindung im wenig bekannten Coccinit.

Chrom hauptsächlich im Chromeisenerz $(Fe,Cr)O.(Cr,Fe)_2O_3$, ferner im Rothbleierz $PbCrO_4$, Vauquelinit, einem Kupfer-Bleichromat, Melanochroit $Pb_3Cr_2O_9$; geringe Mengen in manchem Eisenglanz, Spinell (Picotit), Granat, Diopsid, Glimmer, Chlorit, Smaragd, als Schwefelverbindung Daubréelit $FeCr_2S_4$ in Meteoriten.

Molybdän besonders in Molybdänglanz MoS_2, ausserdem in Gelbbleierz $PbMoO_4$ und Molybdänocker MoO_3.

Wolfram in Wolframocker WO_3, besonders in Wolframit $(Mn,Fe)WO_4$, ferner in: Scheelit $CaWO_4$, Cuproscheelit $(Ca,Cu)WO_4$, Reinit $FeWO_4$, Stolzit $PbWO_4$, Hübnerit $MnWO_4$, Ferberit $FeWO_4$.

Uran hauptsächlich in Uranpecherz (Uraninit), einem bleihaltigen Uranoxyd mit 40—70% UO_2 und 20—45% UO_3, im thoriumhaltigen Bröggerit, ferner in Uranosphaerit $(BiO)_2U_2O_7.3H_2O$, Gummit, Thorit, den Niobaten Samarskit, Annerödit; dem Carbonat Uranothallit $Ca_2U(CO_3)_4.10H_2O$ und dem verwandten Voglit; in Uranocker, Uranvitriol und andern wasserhaltigen Uransulfaten; in Uranophan $CaSi_2U_2O_{11}.5H_2O$, und mehreren Kalk- und Kupfer- u. s. w. Uranphosphaten und -arseniaten, die unter dem gemeinschaftlichen Namen Uranglimmer (siehe bei Kupfer S. 9 und Calcium S. 11) zusammengefasst werden.

Zinn besonders in Zinnstein SnO_2; ausserdem in Zinnkies $FeCu_2SnS_4$, in Plumbostannit (16%) und Franckeit, zwei Doppelsalzen von sulfozinnsaurem und sulfoantimonigsaurem Blei, ferner in Nordenskiöldin $CaSn(BO_3)_2$, in geringer Menge findet es sich in manchen Silicaten, auch in Zinkblende.

Zirkonium besonders in Zirkon $ZrSiO_4$; als freie Zirkonerde in dem erst kürzlich entdeckten Baddeleyit, ausserdem in einigen seltenen zur Pyroxengruppe gerechneten Mineralien: Rosenbuschit, Lavenit, Wöhlerit, Hiortdahlit; in Katapleït $H_4(Na_2,Ca)ZrSi_3O_{11}$, Eudialyt $Na_{13}(Ca,Fe)_6Cl(Si,Zr)_{20}O_{52}$ und Astrophyllit und anderen.

Titan bildet als TiO_2 Rutil, Anatas und Brookit; ferner in Titaneisen $FeTiO_3$, Geikielit $MgTiO_3$, Perowskit $CaTiO_3$ und dem ähnlichen Knopit, Titanit $CaTiSiO_5$, und Yttrotitanit, Pseudobrookit $Fe_4(TiO_4)_3$, den oben (S. 7) aufgezählten Verbindungen von titansauren Salzen mit Niobaten; in Magneteisen, Augit, Hornblende, Granat, Olivin u. s. w.. Es ist schon ein sehr verbreitetes Element.

Vanadin in den Vanadinaten: Dechenit PbV_2O_6, Vanadinit $3Pb_3V_2O_8.PbCl_2$, Descloizit $(Pb,Zn)_2(OH)VO_4$, Volborthit $(Cu,Ca)_2(OH)VO_4$, Pucherit $BiVO_4$, Brackebuschit; in Silicaten: Ardennit, einem Mangan-Thonerde-Vanadosilicat, Roscoelit, einem Vanadinglimmer; geringe Mengen in vielen Eisenerzen.

Als häufige Elemente, die in mehreren nicht seltenen, oder in einzelnen, aber öfters massenhaft vorkommenden Mineralien wesentliche Bestandtheile sind, wären zu nennen:

Baryum, Strontium, Zink, Blei, Kupfer, Silber, Kobalt, Nickel, Antimon, Arsen, Wismuth, Bor, Fluor.

Die meisten dieser Elemente sind so häufig wesentliche Bestandtheile von Mineralien, dass es keinen Wert mehr hat, jedes selbständige Mineral hier zu nennen; wir führen nur die wichtigsten an, oder die, welche als Verbindung einen besonderen Typus repräsentiren.

Baryum in Schwerspath $BaSO_4$, Witherit $BaCO_3$, Alstonit $BaCO_3.CaCO_3$ und andern Carbonaten; in Psilomelan; in einigen Silicaten: Feldspath (Hyalophan), Harmotom, Brewsterit, Barylith.

Strontium in Cölestin $SrSO_4$, Strontianit $SrCO_3$; in den Silicaten: Brewsterit und Heulandit.

Zink in Rothzinkerz ZnO, Zinkspinell $ZnAl_2O_4$ und Franklinit, Zinkblende ZnS; Voltzin $4ZnS.ZnO$; in Fahlerz; als Carbonat: Galmei $ZnCO_3$, Zinkblüthe $ZnCO_3.2Zn(OH)_2$, Aurichalcit $2(Zn,Cu)CO_3.3(Zn,Cu)(OH)_2$; als Silicat: Willemit Zn_2SiO_4, Kieselzinkerz H_2ZnSiO_5, Danalit; als Arseniat: Adamin $Zn_3As_2O_8.Zn(OH)_2$, Köttigit u. a.; als Phosphat: Hopeit $Zn_3P_2O_8.H_2O$; als Vanadinat: Descloizit (s. S. 8); als Sulfat: Goslarit (Zinkvitriol) $ZnSO_4.7H_2O$.

Blei in Bleiglanz PbS, den seltenen $PbSe$, $PbTe$; in vielen Sulfosalzen, z. B. in Dufrenoysit $Pb_2As_2S_5$, Jamesonit $Pb_2Sb_2S_5$, Cosalit $Pb_2Bi_2S_5$, Boulangerit $Pb_3Sb_2S_6$, Bournonit $Pb_2Cu_2Sb_2S_6$ u. v. a.; als Oxyd: Mennige Pb_3O_4 u. a.; als Chlorid: Cotunnit $PbCl_2$; als Oxychlorid: Mendipit $Pb_3O_2Cl_2$, dem jodhaltigen Schwarzembergit, Matlockit Pb_2OCl_2, Laurionit $Pb(OH)Cl$, Fiedlerit, Percylith und anderen; als Carbonat: Cerussit (Weissbleierz) $PbCO_3$; als Verbindung von Chlorid und Carbonat: Phosgenit $PbCl_2.PbCO_3$; als Sulfat: Anglesit (Vitriolblei) $PbSO_4$; als Chromat: Rothbleierz $PbCrO_4$; als Molybdat und Wolframiat: Gelbbleierz $PbMoO_4$, Stolzit $PbWO_4$; als Phosphat und Arseniat: Pyromorphit $3Pb_3P_2O_8.PbCl_2$, Mimetesit $3Pb_3As_2O_8.PbCl_2$; als Vanadinat: Vanadinit $3Pb_3V_2O_8.PbCl_2$ und als Silicat: Barysilit $Pb_3Si_2O_7$.

Kupfer als Sulfid etc.: in Kupferglanz Cu_2S, Kupferindig CuS, Selenkupfer Cu_2Se, Arsenkupfer (Domeykit) Cu_3As; als Sulfosalz in: Kupferkies $CuFeS_2$, Buntkupfererz Cu_3FeS_3, Enargit Cu_3AsS_4, Famatinit Cu_3SbS_4, Kupferwismuthglanz $Cu_2Bi_2S_4$, Bournonit, Fahlerz u. a.; als Oxyd: Rotkupfererz Cu_2O, Schwarzkupfererz und Tenorit CuO; als Chlorid: Nantokit Cu_2Cl_2; als Oxychlorid: Atakamit $Cu(OH)Cl.Cu(OH)_2$; als Carbonat: Malachit $CuCO_3.Cu(OH)_2$ und Kupferlasur $2CuCO_3.Cu(OH)_2$; als Sulfat: Kupfervitriol $CuSO_4.5H_2O$, Brochantit $(Cu.OH)_2SO_4.2Cu(OH)_2$ und viele andere; als Wolframiat: Cuproscheelit $(Cu,Ca)WO_4$; als Phosphat und Arseniat: Libethenit $Cu_2(OH)PO_4$, Olivenit $Cu_2(OH)AsO_4$ und viele andere, als Uranat: Kupferuranit $Cu(UO_2)_2P_2O_8.8H_2O$, Zeunerit $Cu(UO_2)_2As_2O_8.8H_2O$; als Vanadinat: Kalkvolborthit: $(Cu,Ca)_2(OH)VO_4$; und als Silicat in Dioptas H_2CuSiO_4 und Kieselkupfer (Chrysokolla) $CuSiO_3.2H_2O$.

Silber ausser in Amalgam als Sulfid: Silberglanz Ag_2S, Selensilber Ag_2Se, Tellursilber Ag_2Te, Antimonsilber; als Sulfosalz: in den beiden Rothgiltigerzen Proustit Ag_3AsS_3 und Pyrargyrit Ag_3SbS_3, Silberwismuthglanz $Ag_2Bi_2S_4$, Argyrodit Ag_6GeS_5, Melanglanz $Ag_{10}Sb_2S_8$ und in vielen andern; als Haloidsalz: Chlorsilber $AgCl$, Bromsilber $AgBr$, Jodsilber AgJ; in Bleiglanz, Arsenkies und andern.

Kobalt in Meteoreisen s. oben S. 5; als Sulfid: Kobaltnickelkies $(Co,Ni)_3S_4$, Kobaltglanz $CoAsS$, Speiskobalt $(Co,Ni)As_2$, Chloanthit $(Ni,Co)As_2$, Glaukodot $(Fe,Co)AsS$, Tesseralkis $CoAs_3$; als Oxyd im Erdkobalt; als Carbonat: Kobaltspath $CoCO_3$; als Sulfat: Bieberit (Kobaltvitriol) $CoSO_4.7H_2O$; als Arseniat: Kobaltblüthe $Co_3As_2O_8.8H_2O$.

Nickel in Meteoreisen s. S. 5; als Sulfid u. s. w.: Millerit NiS, Rothnickelkies $NiAs$, Antimonnickel $NiSb$, in Kobaltnickelkies, Speiskobalt und Chloanthit (s. oben unter Kobalt), als Arsennickelkies (Gersdorffit) $NiAsS$, Antimonnickelkies $NiSbS$, und in anderen; geringe Mengen in Magnetkies; als Oxyd: Bunsenit NiO; als Carbonat: Nickelsmaragd (Zaratit) $NiCO_3.2Ni(OH)_2.4H_2O$; als Sulfat: Nickelvitriol $NiSO_4.7H_2O$; als Arseniat: Nickelblüthe $Ni_3As_2O_8.8H_2O$; als Silicat: Garnierit $H_2(Ni,Mg)SiO_4 + aq.$ in den ähnlichen Magnesiasilikaten Nickelgymnit und Pimelith. Spuren von Nickel finden sich in manchem Schwefelkies, Olivin und anderen Silicaten.

Arsen als Sulfid: Realgar AsS, Auripigment As_2S_3; als Arsenid: in Arsenkies $FeAsS$, Arseneisen $FeAs_2$ und vielen anderen Arseniden und Sulfosalzen siehe bei Blei, Kupfer, Silber, Kobalt, Nickel; als Oxyd: Arsenolith As_2O_3; bildet viele arsensaure Salze, s. unter anderem bei Zink, Blei, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Calcium; als unwesentlicher Bestandtheil in einem Silicat (Ardennit s. oben bei Vanadin).

Antimon als Sulfid: Antimonglanz Sb_2S_3; als Antimonid: $NiSb$, $NiSbS$, Ag_3Sb s. oben; in Sulfosalzen sehr häufig, s. bei Blei, Kupfer, Silber; als Oxyd: Sénarmontit und Valentinit Sb_2O_3, Antimonocker $H_2Sb_2O_5$; als Oxysulfid: Rothspiessglanz

Sb_2S_2O; bildet nur wenige antimonsaure Salze: Monimolit $(Pb, Fe)_3Sb_2O_8$, Manganostibiit $10MnO.Sb_2O_5$, Atopit $Ca_2Sb_2O_7$ und einige andere.

Wismuth als Sulfid: Wismuthglanz Bi_2S_3 und Tetradymit (Tellurwismuth); in Sulfosalzen s. bei Blei, Kupfer, Silber; als Oxyd: Wismuthocker Bi_2O_3; als Carbonat: Bismutospharit Bi_2CO_5; als Uranat: im Uranosphaerit; als Vanadinat: Pucherit $BiVO_4$; als Arseniat: in Mixit und Walpurgin; als Silicat: in Kieselwismuth (Eulytin) $Bi_4Si_3O_{12}$.

Bor als Borsäure (Sassolin) $B(OH)_3$; als Oxyd? im Jeremejewit $B_2O_3.Al_2O_3$; bildet mehrere wasserfreie und wasserhaltige Borate: Boracit $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$, Ludwigit und andere seltene; Borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$, Borocalcit $CaB_4O_7.4H_2O$, Boronatrocalcit $NaCaB_5O_9.6H_2O$, Pinnoit $MgB_2O_4.3H_2O$, (Kaliborit und Heintzit s. bei Kalium) Colemanit $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ und andere; Sulfoborit $3MgSO_4.2Mg_3B_4O_9.12H_2O$; in Silicaten: Datolith, Homilith, Turmalin, Danburit, Axinit und anderen.

Fluor in Flussspath $CaFl_2$, Sellait $MgFl_2$, Fluellit $AlFl_3.H_2O$ und anderen; in Doppelfluoriden: Kryolith $3NaFl.AlFl_3$, Chiolith $5NaFl.3AlFl_3$, Pachnolith $NaCaFl_3.AlFl_3.H_2O$ und anderen; als Oxyfluorid: Nocerin $(MgCa)_3OFl_4$, (vergl. auch bei Cerium); in Phosphaten: Apatit $(Ca(Fl, Cl))Ca_4(PO_4)_3$, Wagnerit $(MgFl)MgPO_4$, Triplit $((Fe, Mn)Fl)(Fe, Mn)PO_4$, Amblygonit $Li(AlFl)PO_4$, Durangit $Na(AlFl)AsO_4$ in manchem Wavellit und anderen; in Silicaten: Topas, Humit und Chondrodit, Glimmer, Leukophan und Melinophan (s. bei Beryllium), Apophyllit[1] und anderen.

Die noch übrig bleibenden Elemente — 7 Metalle, 7 Nichtmetalle und der Wasserstoff — bilden die Mehrzahl der Mineralien und unter diesen befinden sich die, welche am häufigsten und massenhaftesten vorkommen und überall auf der Erde zu finden sind (Quarz, Feldspath, Thon, Kalkspath, Dolomit, Gyps, Kochsalz, Apatit, Schwefelkies, Eisen- und Manganoxyde und Hydroxyde, Salpeter und Wasser); sie machen ungefähr 99 Prozent der gesammten Erdkruste aus[2]. Diese wenigen Elemente sind zugleich die Hauptbestandtheile der organischen Substanzen und organisirten Wesen und sind somit als Träger des Lebens auf der Erde zu betrachten. Es sind die folgenden:

Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Mangan; Wasserstoff; Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Silicium, Kohlenstoff.

Die Zahl der Mineralien, von denen diese Elemente wesentliche Bestandtheile sind, ist so gross, dass wir hier auch nicht einmal die Mehrzahl aufführen können; es seien nur einige genannt, welche durch ihre Verbreitung wichtig sind oder in ihrer Verbindung einen besonderen Typus repräsentiren.

Kalium als Chlorid: Sylvin KCl, Carnallit $KCl.MgCl_2.6H_2O$, Kainit $KCl.MgSO_4.3H_2O$; als Nitrat: Salpeter KNO_3; als Sulfat: Misenit $HKSO_4$, Glaserit $(Na, K)_2SO_4$, Syngenit $K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$, Polyhalit $K_2MgCa_2(SO_4)_4$, Alaun $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$, Alunit, Aluminit und andere; als Borat: Heintzit $K_2O.4MgO.9B_2O_3.16H_2O$; als Silicat: in Feldspath $K_2Al_2Si_6O_{16}$, Leucit $K_2Al_2Si_4O_{12}$, Glimmer, Apophyllit und anderen.

---

[1] Ob Apophyllit Fluor enthält, ist nach den neueren Untersuchungen von Ch. Friedel (Bull. min. 17, 142 1894) zum mindesten unwahrscheinlich.

[2] Nach einer Zusammenstellung von F. W. Clarke (The relative abundance of the chemical elements, Philosoph. Society of Washington 1889) besteht die Erdkruste aus 47·29 % O, 27·21 % Si, 7·81 % Al, 5·46 % Fe, 3·77 % Ca, 2·68 % Mg, 2·36 % Na, 2·40 % K, 0·21 % H, Sa = 99·19, der Rest von 0·81 % vertheilt sich auf alle andern Elemente.

Natrium als Chlorid: Steinsalz $NaCl$; Fluorid: Kryolith etc. s. bei Fluor; als Carbonat: Soda $Na_2CO_3.10H_2O$, Thermonatrit $Na_2CO_3.H_2O$, Trona (Urao) $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$, Gaylüssit $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$; als Nitrat: Salpeter $NaNO_3$; als Sulfat: Thenardit Na_2SO_4, Glaubersalz $Na_2SO_4.10H_2O$, Glauberit $Na_2SO_4.CaSO_4$ und andere; als Borat: Borax, Boronatrocalcit u. s. w. s. bei Bor; als Phosphat: Sterkorit (Phosphorsalz) $H(NH_4)NaPO_4.4H_2O$; als Arseniat: Durangit $Na(AlFl)AsO_4$; als Silicat: in Feldspath (Albit und Kalknatronfeldspath), Nephelin, manchem Pyroxen (Aegirin) und Amphibol (Arfvedsonit, Glaukophan und anderen) und sehr vielen andern Silicaten.

Calcium als Sulfid: Oldhamit CaS in Meteoriten; als Haloid: Chlorocalcit $CaCl_2$, Tachyhydrit $CaCl_2.2MgCl_2.12H_2O$, Flussspath $CaFl_2$ und andere s. bei Fluor; als Carbonat: Kalkspath und Aragonit $CaCO_3$, Dolomit $CaMgC_2O_6$ und andere; als Sulfat: Anhydrit $CaSO_4$, Gyps $CaSO_4.2H_2O$, Syngenit, Polyhalit s. bei Kalium, Glauberit s. bei Natrium; als Wolframiat: Scheelit $CaWO_4$; als Borat s. bei Bor; als Vanadinat: Kalkvolborthit s. bei Kupfer; als Niobat: Pyrochlor, Dysanalyt; als Phosphat: Apatit $(Ca(Fl,Cl))Ca_4(PO_4)_3$, Autunit $Ca(UO_2)_2P_2O_8.8H_2O$; als Arseniat: Pharmakolith $HCaAsO_4.2H_2O$ und andere; als Antimoniat: Atopit $Ca_2Sb_2O_7$; als Titanat: Perowskit $CaTiO_3$, Titanit s. bei Titan; als Silicat: in Feldspath (Anorthit und Kalknatronfeldspath), Wollastonit $CaSiO_3$; Pyroxen, Amphibol, Skapolith und vielen anderen; als Oxalat: Whewellit $CaC_2O_4.H_2O$.

Magnesium: als Chlorid: Sellait $MgCl_2$, Bischofit $MgCl_2.6H_2O$, Tachyhydrit $CaCl_2.2MgCl_2.12H_2O$; als Oxyd: Periklas MgO, Brucit $Mg(OH)_2$; als Aluminat: in Spinellen $MgAl_2O_4$; als Carbonat: Magnesit $MgCO_3$, Dolomit $CaMgC_2O_6$ und andere; als wasserhaltiges Carbonat: Nesquehonit $MgCO_3.3H_2O$, Hydrogiobertit $MgCO_3.Mg(OH)_2.2H_2O$, Hydromagnesit $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$, Lansfordit $3MgCO_3.Mg(OH)_2.21H_2O$; als Borat: Pinnoit $MgB_2O_4.3H_2O$, Boracit s. bei Bor; als Sulfat: Kieserit $MgSO_4.H_2O$, Bittersalz $MgSO_4.7H_2O$, Kainit, Polyhalit s. bei Kalium; als Phosphat: Struvit $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$ und andere; in einigen Arseniaten; in Silicaten: Enstatit $MgSiO_3$ und den andern Pyroxenen und Amphibolen, Olivin Mg_2SiO_4, Glimmer Chlorit, Talk, Meerschaum, Serpentin und anderen.

Aluminium als Fluorid: Fluellit $AlFl_3.H_2O$, Kryolith und andere s. bei Fluor; als Oxyd: Korund Al_2O_3, Hydrargillit $Al(OH)_3$, Diaspor $H_2Al_2O_4$, Beauxit $H_4Al_2O_5$; in den Aluminaten: Spinell $MgAl_2O_4$; als Carbonat: Dawsonit $Na_3Al(CO_3)_3.2Al(OH)_3$; als Sulfat: Keramohalit $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, in Aluminit, Alunit und den Alaunen; als Phosphat: Wavellit $4AlPO_4.2Al(OH)_3.9H_2O$, Türkis $AlPO_4.Al(OH)_3.H_2O$, Lazulith, Variscit und andere; als Arseniat: Durangit s. bei Natrium; als Silicat: in Andalusit und Cyanit Al_2SiO_5, Topas, Staurolith, Kaolin $H_4Al_2Si_2O_9$, den Feldspathen, den meisten Zeolithen, in vielen Amphibolen und Pyroxen und sehr vielen andern Silicaten; als Mellat: Honigstein (Mellit) $Al_2C_{12}O_{12}.18H_2O$.

Eisen als Sulfid u. s. w.: Troilit FeS in Meteoriten, Magnetkies $Fe_{11}S_{12}$, Eisenkies und Markasit FeS_2, Arsenkies $FeAsS$, Arseneisen $FeAs_2$ und andere; als Sulfosalz: Kupferkies $CuFeS_2$, Buntkupfererz Cu_3FeS_3 und andere; als Oxyd: Eisenglanz Fe_2O_3, Goethit $H_2Fe_2O_4$, Brauneisenstein $H_6Fe_4O_9$ und andere; als Ferrat: Magneteisen Fe_3O_4 und in andern Spinellen; als Carbonat: Eisenspath $FeCO_3$; als Sulfat: Eisenvitriol $FeSO_4.7H_2O$ und viele andere; als Wolframiat: Wolframit $(Fe,Mn)WO_4$; als Borat: Ludwigit, Lagonit; als Phosphat: Vivianit $Fe_3P_2O_8.8H_2O$, Strengit $FePO_4.2H_2O$, Kakoxen $2[FePO_4.Fe(OH)_3].9H_2O$, Triphylin, Lithiophilit s. bei Lithium; als Arseniat: Scorodit $FeAsO_4.2H_2O$, Pharmakosiderit $6FeAsO_4.2Fe(OH)_3.12H_2O$ und andere; als Niobat und Tantalat, s. bei Niobium und Tantal; als Titanat: Titaneisen $FeTiO_3$, Pseudobrookit $Fe_4(TiO_4)_3$; als Silicat: Fayalit Fe_2SiO_4, in Olivin $(Mg,Fe)_2SiO_4$, Hypersthen $(Fe,Mg)SiO_3$ Hornblende, Augit, Glimmer, Chlorit und sehr vielen anderen Silicaten; als Oxalat: Oxalit $2FeC_2O_4.3H_2O$.

Mangan als Sulfid: Manganblende MnS, Hauerit MnS_2; als Oxyd: Manganosit MnO, Hausmannit Mn_3O_4, Braunit Mn_2O_3, Pyrolusit MnO_2, Pyrochroit $Mn(OH)_2$, Manganit $H_2Mn_2O_4$, Psilomelan; in Spinellen; als Chlorid: Scacchit $MnCl_2$; als Carbonat: Manganspath $MnCO_3$; als Sulfat: Mallardit $MnSO_4.7H_2O$; als Wolframiat: Hübnerit $MnWO_4$; als Phosphat: Triphylin, Lithiophilit s. bei Lithium; als Arseniat: Allaktit $Mn_3As_2O_8.4Mn(OH)_2$, Flinkit, Synadelphit, Hämatolit, Hämafabrit und andere; als Silicat: Rhodonit $MnSiO_3$, Babingtonit, Tephroit Mn_2SiO_4, in Granat, Epidot und andern.

Stickstoff in Salmiak NH_4Cl, Salpeter KNO_3 und besonders $NaNO_3$, Darapskit $NaNO_3.Na_2SO_4.H_2O$, Ammoniakalaun, Struvit $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$ u. s. w. Ausserdem ist er neuerdings in Apophyllit aufgefunden[1] und soll auch in manchem Uranpecherz enthalten sein. Stickstoff in Verbindung mit Eisen als Stickstoffeisen soll auf Lava am Ätna sich gefunden haben[2].

Die übrigen Elemente bilden das Wasser und die verbreitetsten Säuren; die wichtigsten Mineralien, von denen sie wesentliche Bestandteile sind, haben wir in den obigen Zusammenstellungen genannt. Hervorgehoben sei nur ihr Vorkommen in einigen complexen Verbindungen:

Chlor (als NaCl?) in Sodalith, Skapolith und Mikrosommit; in Apatit.

Schwefel (als Sulfat?) in Mikrosommit, Hauyn und Nosean; ferner (als Schwefelsilicium?) im Melanophlogit.

Kohlenstoff (als Carbonat?) in Cancrinit.

Wir sehen aus diesen Zusammenstellungen, dass manche Elemente überhaupt niemals in der Natur selbstständige Verbindungen bilden, dass viele andere nur in dem einen und andern seltenen Mineral wesentliche Bestandtheile sind und dass nur wenig Elemente allgemein verbreitet und wesentliche Bestandtheile von häufig vorkommenden Mineralien sind. Es wird also die Mehrzahl der Mineralien aus verhältnissmässig wenigen Elementen gebildet und in der Seltenheit vieler Elemente liegt ein Grund für den Umstand, dass die Zahl der in der Natur vorkommenden selbständigen Verbindungen im Verhältniss zur Zahl der Elemente und ihrer möglichen Verbindungen so klein ist.

Aber auch diese wenigen Elemente können viel mehr Verbindungen eingehen, als wir in der Natur finden. Die Zahl ihrer als Mineralien bekannten Verbindungen wird immer kleiner bleiben als die Zahl ihrer möglichen Verbindungen, weil für manche von diesen vielleicht die zu ihrer Bildung nothwendigen Bedingungen auf der Erde fehlen, für andere wohl die Bedingungen zu ihrem Entstehen, nicht aber die zu ihrem Bestehen gegeben sind.

Wir haben z. B. allen Grund zu der Annahme, dass Kaliumcarbonat häufig in der Erdkruste sich bildet und doch ist diese Verbindung als Mineral nicht bekannt, weil sie wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser als fester Körper nicht beständig ist. Überhaupt finden wir die in Wasser leicht löslichen Verbindungen, von denen sich manche sehr häufig bilden, nur dann auf der Erde als Mineral, wenn die Umstände ihrer Erhaltung günstig waren. Eisenvitriol entsteht unzweifelhaft häufig in der Natur, findet sich aber im ganzen nur selten als Mineral, weil es leicht löslich ist und weil es sich mit andern in dem Wasser enthaltenen Verbindungen leicht zu neuen, schwerer löslichen Verbindungen umsetzt. Natronsalpeter findet sich in grossen Massen nur in regenlosen Gebieten, Steinsalz in mächtigen Ablagerungen fast nur unter

[1] Ch. Friedel, Bull. min. **17**, 142. 1894. vergl. S. 10.
[2] T. M. M. 1871, S. 54.

der schützenden Decke von Thon oder Gyps und die unter dem Namen der Abraumsalze bekannten Mineralien, die noch viel leichter löslich sind als Steinsalz, haben sich unter besonderen Bedingungen gebildet und sind durch eine Decke von Thon vor der späteren Zerstörung bewahrt. So finden wir in der Erdkruste, soweit wir sie kennen, in überwiegender Menge diejenigen Stoffe mit einander vereinigt, welche die am schwersten löslichen Verbindungen geben[1].

Andere Verbindungen, die wir im Laboratorium darstellen können, scheinen sich in der Erdkruste niemals zu bilden oder so unbeständig zu sein, dass man sie noch nirgends hat nachweisen können; hierher gehören die Oxyde von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium u. a., die Gruppen der chlorsauren, unterschwefelsauren und anderer Salze und viele andere „anorganische" Verbindungen, von den unzähligen Kohlenstoffverbindungen ganz zu schweigen.

So wirken mehrere Ursachen zusammen und bewirken, dass die Zahl der Mineralien im Verhältniss zur Zahl der Elemente und ihrer möglichen Verbindungen nur klein ist.

II. Die Methoden, die chemische Zusammensetzung der Mineralien zu ermitteln.

Die chemische Zusammensetzung der Mineralien wird durch die qualitative und quantitative Analyse ermittelt; durch die erstere erfahren wir, welche Elemente in einem Mineral enthalten sind, durch die andere, in welchem Verhältniss diese Elemente zu der Verbindung sich vereinigt haben.

Qualitative Analyse. Die erste Aufgabe, welche man bei der chemischen Untersuchung eines Minerals wie jeder anderen chemischen Verbindung zu lösen hat, ist die Bestimmung der Elemente, welche in ihm enthalten sind. Dies geschieht in der Weise, dass man das zu untersuchende Mineral in Lösung bringt, der Reihe nach bestimmte Reagentien zusetzt und beobachtet, ob ein Niederschlag entsteht, eine Färbung, Gasentwicklung u. s. w. eintritt oder nicht. Das Eintreten einer Reaktion und die Beschaffenheit der neuen Verbindung gestattet einen Schluss auf die Anwesenheit eines gesuchten Elementes. Der Gang, welcher bei der qualitativen Analyse befolgt wird, ist ein streng systematischer und führt zur sicheren Bestimmung eines jeden bekannten Elementes. Die hierbei einzuschlagenden Methoden lehrt uns die analytische Chemie[2] und sie müssen immer dann zur Anwendung kommen, wenn die stoffliche Zusammensetzung

[1] G. Bischof, Lehrb. d. allgem. u. chem. Geologie. 2. Aufl. I. S. 1.

[2] Von den vielen Werken seien genannt: R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. O. Wallach, Tabellen zur chemischen Analyse. W. Ostwald, Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie, elementar dargestellt. Leipzig 1894.

eines unbekannten Minerals ermittelt, oder wenn alle, auch die unwesentlichen Bestandtheile eines schon bekannten Minerals bestimmt werden sollen.

In der Regel aber handelt es sich bei der Untersuchung der Mineralien weniger um eine vollständige qualitative Analyse, als vielmehr darum, die Anwesenheit des einen oder andern Elements festzustellen, sei es, dass man bereits aus der Krystallform, der Härte, dem Blätterbruch, der Farbe oder dem Strich und dergleichen äusseren Kennzeichen soviel Anhaltspunkte über die Natur des Minerals gefunden hat, dass nur zwischen wenigen Minerialien die Wahl übrig bleibt und die Ermittlung eines Elementes entscheidet, sei es, dass man das Mineral überhaupt schon kennt und es nur auf unwesentliche Bestandtheile untersuchen will. Diese Elemente können natürlich nach der gewöhnlichen qualitativen Analyse auf nassem Wege ermittelt werden; jedoch setzt diese Methode voraus, dass nicht gar zu kleine Mengen der Mineralien zur Verfügung stehen, was nicht immer der Fall ist; auch ist sie meist zeitraubender als andere Untersuchungsmethoden. Derartige einfache Methoden haben wir besonders in der Löthrohranalyse und der mikrochemischen Analyse.

Löthrohranalyse.

Literatur:

Berzelius: Die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie. 1. Aufl. Nürnberg 1837.
Birnbaum, K.: Löthrohrbuch. Braunschweig 1872.
Bunsen, R.: Löthrohrversuche. L. A. **111**, S. 257—276. 1859.
— Flammenreaktionen. L. A. **138**, S. 257—296.
Fuchs, C. W. C.: Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. 3. Aufl. Herausgegeben von A. Streng. Giessen 1890.
Haushofer, K.: Leitfaden für die Mineralbestimmung. Braunschweig 1892.
Hirschwald, J.: Löthrohrtabellen. Leipzig u. Heidelberg 1875.
— Anleitung zur systematischen Löthrohranalyse. Leipzig 1891.
Kobell, F. von: Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittelst einfacher chemischer Versuche auf trocknem und nassem Wege. 13 Aufl. Bearbeitet von R. Oebbeke. München 1894.
Landauer, J.: Die Löthrohranalyse. 2. Aufl. Berlin 1881.
Oebbeke, K.: siehe Kobell.
Plattner, C. F.: Probirkunst mit dem Löthrohr. Herausgegeben von Th. Richter.
Ross, W. A.: Das Löthrohr in der Chemie und Mineralogie. Übersetzt von B. Kosman. Leipzig 1889.
Scheerer, Th.: Löthrohrbuch. Braunschweig 1857.
Streng, A.: siehe Fuchs.
Wallach, O.: Tabellen zur chemischen Analyse.

Bei der Löthrohranalyse betrachtet man die Veränderungen, welche ein Mineral durch Erhitzen vor dem Löthrohr ohne oder mit Reagentien erleidet.

Das Löthrohr besteht in seiner gebräuchlichsten Form aus einer conisch zulaufenden Metallröhre, an deren dickeren Ende sich das Mundstück befindet, während über das dünnere Ende der Windkasten oder Wassersack geschoben wird. In den Windkasten wird senkrecht zur Röhre ein dünneres kurzes

Rohr eingeschoben, das an seiner (Platin)-Spitze fein durchbohrt ist. Vielfache Abänderungen gestatten u. a. in die Spitze des Löthrohrs das Gas einzuführen und durch einen besonderen Apparat die Luft einzublasen. Zur Erzeugung der erforderlichen Hitze bedient man sich einer Gas-, Öl-, oder Kerzenlampe und giebt je nach Gewohnheit und Bedürfniss der einen oder andern den Vorzug. Durch richtige Haltung des Löthrohrs gegen die Flamme und durch passend regulirtes Lufteinblasen kann die Flamme zum Reduciren und Oxydiren — als Reduktions- und Oxydationsflamme benutzt werden. In vielen Fällen kann statt der Löthrohrflamme die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners benutzt werden.

Die Operationen, welche bei der Löthrohranalyse vorgenommen werden, bestehen besonders:

1) Im Erhitzen der Probe im offenen oder an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr, in der Platinzange und auf Kohle.

2) Im Zusammenschmelzen der Probe mit Borax und Phosphorsalz in in der Oxydations- und Reduktionsflamme, mit Soda, Salpeter u. s. w.; als Unterlage dient Platindraht, Holzkohle, Platin- oder Aluminiumblech.

3) In dem Befeuchten der Probe und Glühen mit Kobaltsolution $Co(NO_3)_2$.

Bei diesen Operationen hat man namentlich zu achten auf das Entweichen flüchtiger Bestandteile, auf entstehende Oxydations- und Reduktionsprodukte, besonders auf den Geruch der Dämpfe, auf die Beschläge und die Metallkörner, auf Schmelzbarkeit und Flammenfärbung, auf die Farbe der Borax- und Phosphorsalzperle, die Heparreaktion, die Farbenänderung ohne und mit Kobaltsolution u. s. w. Im speciellen sind die wichtigsten Operationen und dabei auftretenden Erscheinungen die folgenden:

Erhitzen in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre (im Glaskölbchen) zur Ermittlung flüchtiger Bestandtheile, unter Ausschluss der Luft.

1) Manche Mineralien sind vollkommen flüchtig: S, As, Hg, Realgar (As S), Auripigment (As_2S_3), As_2O_3, Sb_2O_3, HgS, $(NH_4)Cl$, HgCl und andere. Die meisten schmelzen, ehe sie verdampfen, andere, wie z. B. Arsen, Salmiak verdampfen direkt, ohne vorher zu schmelzen; an den kälteren Theilen der Röhre schlagen sie sich als Sublimat wieder nieder. Die Flüchtigkeit von schwerer flüchtigen Substanzen, wie namentlich der Haloidverbindungen von K, Na, Li und anderen, lässt sich besser durch Erhitzen an Platindraht ermitteln. Hierbei Flammenfärbung (siehe unten). Nach quantitativen Versuchen, die Bunsen[1] mitgeteilt hat, wächst bei den analog zusammengesetzten, ohne Rückstand verdampfbaren Haloidverbindungen die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältniss mit dem Atomgewicht.

---

[1] Bunsen, Flammenreaktionen. L. A. 138.

2) Aus vielen Mineralien entweichen flüchtige Bestandteile und ein nicht flüchtiger Rest bleibt zurück. Die flüchtigen Bestandtheile bilden je nach ihrer Natur an den kälteren Theilen der Röhre ein Sublimat oder entweichen als Gas. Es bildet sich:

S aus Schwefelkies (FeS_2), Kupferkies ($CuFeS_2$), Magnetkies ($Fe_{11}S_{12}$).

As aus Speiskobalt ($CoAs_2$), Chloanthit ($NiAs_2$) Arseneisen ($FeAs_2$).

S und As (getrennt oder als As_2S_3) aus Arsenkies ($FeAsS$), Nickelarsenglanz, manchen Sulfosalzen.

Sb_2S_3 aus Miargyrit und andern Sulfosalzen.

H_2O aus allen H_2O- und vielen H-haltigen Mineralien, oft sauer oder alkalisch reagirend.

O aus Pyrolusit, Braunstein und andern Manganerzen; aus Nitraten.

CO_2 aus manchen Carbonaten (Kalkspath).

SO_2 und SO_3 aus Eisen- und Thonerdesulfaten.

HFl aus manchem Wavellit.

Ammoniak und Ammoniaksalze aus manchen Ammoniakverbindungen.

N_2O_3 aus salpetersauren Salzen.

Hierbei ist darauf zu achten, ob die Probe leicht oder schwer schmilzt, ob sie unter Knistern in viele kleine Theilchen zerspringt (decrepitirt), ob sie die Farbe dauernd, vorübergehend oder gar nicht verändert, ob sie bei noch nicht ganz starker Hitze plötzlich aufglüht (phosphorescirt) u. s. w.

3) Aus anderen Mineralien werden durch Anwendung von Reagentien flüchtige Verbindungen gebildet:

Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden Halogene und flüchtige Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben (Nachweis von Cl, J, Br, Fl, NO_3, CO_2).

Durch Erhitzen mit neutralem oxalsaurem Kalium geben Ammoniumsalze Ammoniak, Sulfate und Sulfide Schwefelwasserstoff erst nach Befeuchten mit Wasser (analog der Heparreaktion).

Durch Erhitzen mit trockner Soda wird aus Zinnober Quecksilber ausgetrieben, das sich in Form kleiner Tröpfchen an den Wänden der Röhre abscheidet. Arsenverbindungen liefern, mit Cyankalium und Soda im Kölbchen erhitzt, einen Metallspiegel, der durch H_2S gelb wird.

Erhitzen im offenen Glasröhrchen. Die Substanz wird in einem an beiden Enden offenen Glasröhrchen bei Luftzutritt erhitzt zum Nachweis von Bestandtheilen, welche in der Glühhitze sich oxydiren und flüchtig werden; die entstehenden Oxydationsprodukte setzen sich entweder als Sublimat in dem kälteren Theil der Glasröhre an und zwar nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit in grösserer oder geringerer Entfernung von der Probe, oder sie entweichen in Gasform und werden dann an ihrem Geruch erkannt. Es gilt dies besonders von:

Schwefel entweicht als SO_2 aus Schwefelmetallen; bei ungenügendem Luftzutritt entsteht zugleich ein Sublimat von S, As_2S_3, HgS u. s. w.

Selen giebt ein gasförmiges Oxyd, welches den Geruch von verfaultem Rettig besitzt, daneben rothes bis stahlgraues Sublimat von Se.

Arsen aus Arsenmetallen giebt Sublimat von As_2O_3 und Knoblauchgeruch, der dem Suboxyd eigen ist; Sublimat von As und As_2S_3 bei ungenügendem Luftzutritt.

Antimon aus Antimonmetallen (Sb_2S_3, Sulfosalzen u. s. w.) giebt weissen Rauch und Sublimat von Sb_2O_3, das durch erneutes Erhitzen wieder vertrieben werden kann.

Tellur giebt weissen Rauch und Sublimat von TeO_2, das bei erneutem Erhitzen zu farblosen Tröpfchen schmilzt.

Quecksilber aus Zinnober, Amalgam, Fahlerz giebt Sublimat von metallischen Quecksilberkügelchen; daneben leicht Sublimat von HgS.

Oxydation auf Kohle. Die Oxydationsprodukte sind zum Theil wieder gasförmig und dann am Geruch zu erkennen, wie die von S, As, Se, zum Theil bilden sie einen Rauch (besonders stark Antimon), der als Beschlag sich um die Probe legt und an seiner Farbe und Flüchtigkeit erkannt wird. Manche Mineralien, die im Glaskölbchen erhitzt, nicht oder nur wenig flüchtig sind, lassen sich durch Oxydation auf Kohle vollständig verflüchtigen, wie z. B. Antimonglanz; andere hinterlassen einen Rückstand, den man auf Magnetismus zu prüfen hat und zu Flammenreaktionen, zur Prüfung mit Borax- und Phosphorsalz u. s. w. weiterhin benutzen kann. Von besonderer Wichtigkeit sind die Beschläge der metallischen Mineralien:

Weissen Beschlag giebt Antimon, Arsen, Tellur, Thallium; Zink, Zinn, Molybdän; unter gewissen Umständen auch Blei. Trotz der gleichen Farbe sind die Beschläge zu unterscheiden. Der *Antimon*beschlag ist dick, bildet sich in der Nähe der Probe und ist nicht so leicht durch erneutes Anblasen zu vertreiben als der Arsenbeschlag: der *Arsen*beschlag ist dünn, entfernt von der Probe, leicht zu vertreiben. *Tellur*beschlag hat einen rothen oder dunkelgelben Rand. *Thallium*beschlag ist leicht zu vertreiben, die Spitze der Flamme bekommt grüne Färbung. Zink-, Zinn- und Molybdänbeschlag ist in der Hitze gelb. *Zink*beschlag wird mit Kobaltsolution geglüht gelbgrün. *Zinn*beschlag wird mit Kobaltsolution geglüht blaugrün. *Molybdän*beschlag wird blau bei Berührung mit der Reduktionsflamme. Weisser *Blei*beschlag, $PbSO_4$, entsteht aus Schwefelblei, daneben nach aussen aber der gelbe Beschlag.

Grauen Beschlag giebt Selen.

Gelben Beschlag giebt Blei und Wismuth. Der *Blei*beschlag ist in der Wärme dunkel citronengelb, erkaltet schwefelgelb, am Rand oft weiss (von $PbSO_4$). Der *Wismuth*beschlag ist in der Wärme dunkel orangegelb, erkaltet

citronengelb. Wismuthverbindungen mit Jodkalium und Schwefel zusammengeschmolzen geben starken rothen Beschlag.

Braunen Beschlag giebt Cadmium und Silber. Der *Cadmium*beschlag ist rothbraun bis orangegelb. Der *Silber*beschlag schwach rothbraun, bei Gegenwart von Blei dunkelroth.

Die wichtigsten bei der Löthrohranalyse auf Kohle entstehenden Oxydationsprodukte sind demnach

	Beschlag.	Dampf.		Beschlag.	
As_2O_3	weiss	Knoblauchgeruch	PbO	gelb	Dampf nicht riechend.
Sb_2O_3	weiss	dicker Rauch	$PbSO_4$	weiss	
Bi_2O_3	gelb	—	ZnO	gelb (h.), weiss (k.)	
SO_2	kein B.	stechender Geruch	CdO	rothbraun	
SeO_2	grau	Rettiggeruch	SnO_2	gelb (h.), weiss (k.)	
TeO_2	weiss mit rothem Saum	geruchlos			

Bunsen[1] hat gezeigt, wie man selbst unbedeutende Beschläge an einer kalten Porzellanschale auffangen und sie durch weitere Reaktionen bestimmen kann. W. A. Ross empfiehlt als Unterlage und für die Aufnahme der Beschläge statt der Holzkohle einen breiten Streifen von Aluminiumblech, an dem ein schmaler Rand umgebogen wird, der zur Aufnahme der Probe dient, während der zum Rand senkrechte breite Streifen die Beschläge aufnimmt.

V. Goldschmidt[2] hat einen einfachen Kohlenhalter construirt, welcher gestattet, die Beschläge auf einen Objektträger aufzufangen, so dass man sie, unvermischt mit Kohle, mikroskopisch und mikrochemisch untersuchen kann. Auch die Beschläge von nichtmetallischen Mineralien, wie von Steinsalz, Atacamit und anderen, die bisher nicht besonders beachtet wurden, weil die meisten weiss sind und nichts charakteristisches bieten, lassen sich auf diese Weise zur mikrochemischen Analyse verwerthen, wenn sie nicht direkt schon an der Form der sie bildenden Kryställchen zu erkennen sind.

Oxydation auf Platinblech dient besonders zum Nachweis von Mangan und Chrom. Man schmilzt die Probe mit Soda und Salpeter in der Oxydationsflamme und erhält vom *Mangan*, auch wenn nur Spuren vorhanden sind, eine blaugrüne Schmelze von mangansaurem Kali, von *Chrom* eine gelbe Schmelze vom chromsauren Kali. Chrom kann noch besser an der grasgrünen Farbe erkannt werden, die es der Boraxperle nach deren Erkalten ertheilt.

Die **Reduktion** wird meist auf Kohle ausgeführt, am besten durch Zusammenschmelzen der Probe mit Soda im Reduktionsfeuer. Hierbei geben die schwefelhaltigen Mineralien die sogenannte Heparreaktion d. h. die Schmelze

[1] Flammenreaktionen.
[2] Zeitschr. f. Krystallographie **21**, 329—333. 1893. Vergl. auch K. Haushofer, Leitfaden für die Mineralbestimmung. S. 21. Braunschweig 1892.

giebt, mit Wasser befeuchtet, auf Silber einen schwarzen Fleck. Die Wirkung erklärt sich aus folgenden Reaktionen: Soda setzt sich mit einem Schwefelmetall zu Schwefelnatrium und einem Carbonat des Metalls um, Schwefelnatrium aber giebt, in Wasser gelöst, mit Silber Schwefelsilber. Das Carbonat des schweren Metalls ist in der Hitze nicht beständig, es wird durch Abgabe von CO_2 zu Oxyd, und dies wird durch die glühende Kohle und die reducirende Flamme zu freiem Metall reducirt. Daneben bilden sich durch Verflüchtigung einzelner Theile dieselben Beschläge wie bei der Oxydation.

Nach vollendeter Reduktion bekommt man Körner oder Flitter von Metall, die oft in der Kohle sitzen und daher am besten durch Zerreiben der Schmelze und umgebenden Kohle in einem Porzellanmörser nach dem Abschlämmen der leichten Kohle erkannt werden. Ihre Farbe und andere leicht zu ermittelnde Eigenschaften dienen zur Bestimmung:

Eigenschaften des Metallkorns:

Au	gelb	dehnbar	Sb	grau	spröde
Ag	weiss	dehnbar	Bi	roth	spröde
Cu	roth	dehnbar	Fe	grau	magnetisch
Pb	grau	dehnbar	Ni	grau	magnetisch
Sn	grau, am besten mit Cyankalium	dehnbar	Co	grau	magnetisch

Hat man nur wenig Substanz zur Verfügung, so benutzt man statt eines grösseren Stückes Kohle nach Vorschlag von Bunsen[1] ein Kohlenstäbchen, dargestellt durch Verkohlen eines mit Soda überzogenen Zündhölzchens, das beim Verkohlen sich mit Soda imprägnirt und nun mit der mit Soda gemengten Probe in dem Reduktionsraum der Flamme eines Bunsenbrenners oder auch vor dem Löthrohr erhitzt wird.

Die Reduktion flüchtiger Mineralien, wie von Zinnober, wird in dem Glaskölbchen vorgenommen (siehe Seite 16).

Verhalten der Mineralien zu Phosphorsalz und Borax. Manche Metalloxyde lösen sich mit charakteristischer Farbe in Glasflüssen, indem sie mit der Substanz derselben Verbindungen eingehen; seltener wird das freie Metall (Cu) oder werden Krystalle in dem Glasfluss ausgeschieden. Die Glasflüsse werden hergestellt, indem man Phosphorsalz oder Borax im Oehr eines dünnen Platindrahts zu einer Perle schmilzt. Phosphorsalz, $H(NH_4)NaPO_4 . 4 H_2O$, verliert hierbei Wasser und Ammoniak und wird zu metaphosphorsaurem Natron ($NaPO_3$), welches Metalloxyde klar löst (z. B. $NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4$) mit anderen, z. B. TiO_2, krystallisirte Verbindungen eingeht. Borax ($Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$) giebt beim Schmelzen unter Aufblähen Wasser ab und wirkt dadurch, dass die Borsäure in der Gluthhitze andere Säuren austreibt und mit

[1] Flammenreaktionen. L. A. 138. S. 267.

Metallen schmelzbare Verbindungen giebt, die mit borsaurem Natrium besonders leicht schmelzbare Doppelsalze der Metaborate liefern, z. B.

$$Na_2B_4O_7 + CuO = Cu(BO_2)_2 + 2NaBO_2.$$

Enthält die Probe S, As oder Sb, so muss sie vorher auf Kohle so lange oxydirt (geröstet) werden, bis sie frei von jenen Stoffen ist, weil diese sich in der Hitze mit Platin verbinden und der Draht schmilzt.

Reduktionserscheinungen treten meist leichter mit Phosphorsalz ein, namentlich auf Zusatz von Sn (Stanniol) oder besser eines Körnchens Zinnchlorür, z. B. $2NaCuPO_4 + Sn = Na_2Sn(PO_4)_2 + 2Cu$. Die Oxydation wird befördert, wenn man die Perle, nachdem die Mineralsubstanz aufgelöst ist, mit einem Körnchen Salpeter zusammen schmilzt. Die Farbe der Perle kann vom Sättigungsgrad und der Temperatur abhängen, auch sind oft Beimengungen von Einfluss. In der folgenden Tabelle ist das Verhalten der wichtigsten Metalloxyde gegen Phosphorsalz und Borax zusammengestellt. (Es bedeutet h. = heiss, k. = kalt, st. g. = stark gesättigt, schw. g. = schwach gesättigt.)

Farbe der Perlen	Mit Phosphorsalz		Mit Borax	
	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme
Blau	Co, Cu (k.)	Co, W (k.)	Co, Cu (k.)	Co
Grün	Cr (k.), Cu (h.), Fe (Co- und Cu-haltig), W (h.)	Cr, U, V, Mo (alle k.)	Cr, Cu (h.) Fe (Co- und Cu-haltig h.)	Cr, Fe (k.), U (st. g.), V (k.)
Violett	Mn	Ti (k.), Nb (st. g. k.)	Mn, Ni (h.)	
Roth	Fe (st. g. h.), Ni (h.)	Fe (h.), braunroth Fe + Ti od. W (k.), Cu (st. g. k. auf Zusatz von Sn)	Fe (h.), Ni (k.) rothbraun, U (h.)	Cu (st. g. k. undurchsichtig)
Gelb	Fe (h.), Ag (h.) Ni (k.)	Fe (h.)	Fe (st. g. k. oder schw. g. h.), Pb, Bi, Sb (st. g. h.), U (k.)	W (h. gelb-farblos, k. gelblich-braun)
Grau		Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni (k.)		Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni
Farblos (k.)	SiO_2 (giebt Skelett), Alkalien, Erden. Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Sn	SiO_2 (ohne Skelett), Alkalien, Erden. Mn, Sn	SiO_2 (ohne Skelett), Alkalien, Erden. Hg, Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Sn, W	SiO_2 (ohne Skelett), Alkalien, Erden. Sn, Mn, Cu (h.)

Durch Zusammenschmelzen von Borax und Phosphorsalz mit gewissen Oxyden, z. B. von Titan, Zinn, Eisen, lassen sich in der Perle krystallisirte Verbindungen darstellen [1], deren Form jene Oxyde zuweilen zu bestimmen

[1] G. Rose, Monatsber. d. Königl. Akad. d. Wissensch. Berlin 1867, S. 129

gestattet. Um Krystalle hervorzubringen, hat man die Perle, nachdem man sie mit der zu prüfenden Substanz versetzt und klar geblasen hat, eine Zeit lang einer gemässigten Temperatur auszusetzen. Man bekommt so aus Kieselsäure mit Phosphorsalz sechsseitige Täfelchen von Tridymit (SiO_2), aus Titansäure und Phosphorsalz würfelähnliche farblose Rhomboëder, die nach der Formel $Ti_2Na(PO_4)_3$ zusammengesetzt sind. Ist die Perle mit TiO_2 übersättigt, so entstehen in ihr bei Rothgluth Anatas-, bei stärkerer Gluth auch Rutilkryställchen [1]. Die Verwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung von Mineralien wird indess wesentlich dadurch beschränkt, dass die Formen, welche eine Erde oder ein Metalloxyd giebt, durch das gleichzeitige Vorhandensein eines andern Metalloxyd wesentlich modificirt werden können und dass verschiedene Elemente, wie z. B. Zinn und Titan, Verbindungen von sehr ähnlicher Krystallform liefern.

In ähnlicher Weise werden nach Ross durch Zusammenschmelzen von gerösteten Erzen oder Oxyden mit Borsäure Borate erhalten, welche in fester Form in der Perle sich abscheiden und zwar so, dass die von verschiedenen, in einer Probe enthaltenen Elementen gebildeten Borate getrennt sind und durch ihre Form und Farbe unterschieden werden können. Zum Beispiel erhält man aus Speiskobalt und Borsäure auf diese Weise das Kobalt in violetten Kügelchen, das Nickel in grünen Splittern und das Eisen in braunen Kugeln. Jedoch ist diese Methode viel zu wenig durchgebildet, als dass sie allgemein angewendet werden könnte.

Die Schmelzbarkeit der Mineralien lässt sich meist nur annähernd bestimmen, weil die meisten Mineralien so schwer schmelzbar sind, dass die Temperatur des Schmelzpunktes nicht ermittelt werden kann; alle Angaben sind relativ, und beziehen sich nur auf die mit einem Löthrohr erreichbare Hitze. Es kann daher ein Mineral als unschmelzbar bezeichnet werden, das unter anderen Umständen, z. B. vor dem Knallgasgebläse, verhältnissmässig leicht schmilzt. Zur Prüfung der Schmelzbarkeit erhitzt man möglichst dünne, scharfkantige Splitter in der nichtleuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners oder vor dem Löthrohr in der Platinzange, auf Kohle, an einem dünnen Platindraht oder an einem Asbestfaden je nach der Natur der Substanz. Selbstverständlich werden Reagentien hier nicht zugesetzt. Die Mineralien verhalten sich beim Schmelzen verschieden, manche schmelzen ruhig, andere unter Aufblähen und Schäumen (Zeolithe und H_2Ohaltige); das Schmelzprodukt ist bei manchen eine compakte Kugel, bei andern eine blasige Schlacke; ist es aus eisenreichen Mineralien erzeugt, so ist es meist magnetisch, wenn auch die Mineralien vor

u. 450. G. Wunder, J. pr. Ch. Neue Folge 1, 452. 1870, 4, 339, 1871; auch Osterprogramm d. königl. höhern Gewerbeschule zu Chemnitz 1870. A. Knop, L. A. 157, 363. 1871. L. Ouvrard, C. r. 111, 177. Bruno Doss. N. Jb. 1894, II, 147.

[1] Bruno Doss, N. Jb. 1894, II, 156.

dem Schmelzen nicht magnetisch waren. Splitter von schwer schmelzbaren Mineralien werden nur an den Kanten abgerundet. Um den Grad der Schmelzbarkeit wenigstens ungefähr anzugeben, bestimmt Bunsen die Gluth des feinen Platindrahtes, an dem die Probe in die Flamme gehalten wird, Kobell vergleicht die Schmelzbarkeit der Probe mit der von bekannten Mineralien, C. Dölter mit der von andern Körpern, deren Schmelzpunkt annähernd bekannt ist. Wir können hiernach folgende 6 — 7 Stufen der Schmelzbarkeit aufstellen:

Schmelzbarkeitsskala.

Bunsen:	v. Kobell:	Dölter:[1]	
1. unter der Rothgluth.	Antimonglanz schmilzt schon in der Kerzenflamme.	Blei	(322°).
2. beginnende Rothgluth.	Natrolith schmilzt in der Löthrohrflamme leicht zur Kugel.	Antimon	(450°).
3. Rothgluth.	Almandin ein dünner Splitter giebt v. d. L. ein Kügelchen.	Aluminium	(600°).
4. beginnende Weissgluth.	Strahlstein schmilzt v. d. L. an der Spitze eines feinen Splitters zu einem runden Köpfchen.	Steinsalz	(776°).
5. Weissgluth.	Orthoklas scharfe Kanten eines dünnen Splitters werden durch Schmelzen gerundet.	Silber	(960°).
6. strahlende Weissgluth.	Bronzit zeigt nur an den feinsten Splittern eine Spur von Schmelzung.	Kupfer	(1100°).
7. „ „	Quarz ist v. d. L. vollständig unschmelzbar.	Nickel	(1450°).

In der Regel ist es nicht nöthig, die Schmelzbarkeit nach einer dieser Stufen zu ermitteln, sondern es genügt, festzustellen, ob das zu untersuchende Material leicht, mittel oder schwer schmelzbar ist; zu seiner Bestimmung sind andere Eigenschaften zu verwerthen; eine solche Eigenschaft giebt sich meist unmittelbar bei der Prüfung auf Schmelzbarkeit in der Flammenfärbung zu erkennen.

Flammenfärbung. Manche Körper theilen einer nicht leuchtenden, rein blauen Oxydationsflamme eine charakteristische Färbung mit, wenn feinste Splitter, am besten an einem dünnen Platindraht befestigt, in ihr bis zum lebhaften Glühen erhitzt werden. Die Erscheinung tritt aber nur bei Körpern

[1] Die weiter unten mitgetheilten Schmelzpunkte weichen für einige Stoffe von den obigen Werthen ab, für die praktische Bestimmung der Schmelzbarkeit hat dies jedoch weiter keine Bedeutung.

ein, die, wenn auch nur in Spuren, flüchtig sind, da nur ihr Dampf die Färbung erzeugt. Am meisten eignen sich daher zu diesen Versuchen Chlorverbindungen; andere nicht flüchtige Salze befeuchtet man vor dem Erhitzen mit HCl oder erhitzt sie unter Zusatz von AgCl. Gewisse andere Verbindungen geben eine deutliche Färbung erst wenn sie mit H_2SO_4 befeuchtet werden. Silicate werden auf Vorschlag von Bunsen[1] mit kali- und natronfreiem Gyps im Schmelzraum der Flamme erhitzt, wobei sich kieselsaurer Kalk und flüchtiges schwefelsaures Alkali bildet, welches die Färbung der Flamme hervorbringt. G. Werner[2] empfiehlt statt dessen zum Aufschliessen Baryumcarbonat. Man beobachtet folgende:

Flammenfärbung.

Gelb	Roth	Violett	Grün	Blau
Natrium (Krystalle von $K_2Cr_2O_7$ oder mit HgJ_2 bestrichenes Papier erscheinen farblos im Lichte dieser Flamme)	Calcium (gelbroth) Strontium (purpurroth) Lithium (carminroth)	Kalium (auch Cs, Rb, Jn)	Baryum (gelbgrün) Molybdänsäure (gelbgrün) Borsäure (gelbgrün, besonders nach Befeuchten mit H_2SO_4) Kupferoxyd (smaragdgrün) Thalliumsalze (rein grün) Phosphorsäure (blaugrün, besonders nach Befeuchten mit H_2SO_4)	Chlorkupfer Blei Arsen (hellblau) Antimon (grünblau) Selen

Wenn mehrere Stoffe, welche die Flamme färben, in dem zu untersuchenden Mineral enthalten sind, so verdecken sie sich gegenseitig und es bedarf besonderer Hilfsmittel, um sie zu erkennen. So bedient man sich zum Nachweis von Kalium oder Lithium neben Natrium eines dunkelblauen Kobaltglases oder eines Indigoprismas, welche das Natriumlicht absorbiren.; eine Indigolösung absorbirt Lithiumlicht wieder stärker als Kaliumlicht, so dass jenes durch die dicksten Schichten des Indigoprismas nicht mehr hindurchgeht, während die Kaliflamme ihre Intensität nicht wesentlich ändert. Am sichersten führt natürlich in allen Fällen die spektralanalytische Untersuchung zum Ziel.

Die Intensität der Flammenfärbung hat Bunsen sogar zur quantitativen Bestimmung des Alkaligehaltes von (mit Gyps aufzuschliessenden) Silicaten benutzt, indem er die Färbung, welche eine Probe vor und nach dem Zusatz von Gyps der Flamme ertheilte, mit der Färbung von anderen Silicaten, deren Alkaligehalt bekannt ist, verglich. Diese Methode erfordert

[1] L. A. 111, 268. 1859.
[2] Die Färbung der Löthrohrflamme. Diss. Tübingen (Stuttgart) 1864.

jedoch grosse Uebung und hat deswegen nur wenig praktische Anwendung gefunden; dass man sie zur Unterscheidung der Feldspathe benutzen könne, hatte schon Bunsen angedeutet und hat späterhin Szabó[1] an zahlreichen Beispielen gezeigt. Auch würde sie zur Unterscheidung gewisser Zeolithe und in ähnlichen Fällen angewendet werden können.

Mit **Kobaltsolution** $Co(NO_3)_2$ befeuchtet und stark geglüht nehmen weisse Substanzen, die porös oder gepulvert sein müssen, eine bestimmte Farbe an, die in gewissen Fällen zur Bestimmung benutzt werden kann. Es geben:

Blaue Masse (matt, unschmelzbar): Thonerde, Kieselerde, Silicate, phosphorsaure Erden; blaues, schmelzbares Glas: phosphorsaure, borsaure, kieselsaure Alkalien.

Grüne Masse: Zinnoxyd (blaugrün), Zinkoxyd (gelbgrün), Titansäure (gelbgrün), Antimonoxyd (schmutziggrün).

Fleischrothe Masse: Magnesia.

Violette Masse: phosphorsaures und arsensaures Magnesium; Zirkonerde (schmutzigviolett).

Braunrothe Masse: Baryt.

Graue Masse: Kalk und Strontian.

Am meisten wird man diese Reaktion zum Nachweis der Magnesia benutzen, auch Zink und Zinn lässt sie ziemlich sicher erkennen, die Reaktion auf Thonerde ist schon unsicher, weil Silicate ähnliche blaue Masse geben, die anderen Verbindungen bestimmt man besser durch andere Reaktionen.

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Das Verhalten der Mineralien gegen Lösungsmittel kommt hier nur insofern in Betracht, als es zur Charakteristik derselben dient und zu ihrer Bestimmung verwerthet werden kann Zugleich erfährt man aus diesem Verhalten, durch welche Mittel ein Mineral zur weiteren qualitativen und quantitativen Analyse in Lösung gebracht werden kann. Es handelt sich hier demnach wesentlich darum, ob merkliche Mengen eines festen Körpers bei der Berührung mit einer Flüssigkeit in Lösung gehen oder nicht. Viele Substanzen werden daher hier als schwer löslich oder als unlöslich bezeichnet, die, wenn die Löslichkeit unter anderen Umständen und nach anderen Verhältnissen beurtheilt wird, als leicht löslich oder wenigstens als löslich bezeichnet werden müssen. So ist z. B. in unserem Sinne Gyps schwer löslich, weil bei einem Versuch, wie er bei diesen qualitativen Prüfungen angestellt wird, kaum merkliche Mengen in Lösung gehen; in Rücksicht auf sein Verhalten in der Natur dagegen

[1] Ueber eine neue Methode, die Feldspathe auch in Gesteinen zu bestimmen. Budapest 1876.

müssten wir ihn zu den leicht löslichen Mineralien rechnen, weil wir sehen, dass erhebliche Mengen im Laufe der Zeit aufgelöst und fortgeführt werden. Wenn also im Folgenden von Löslichkeit die Rede ist, so bezieht sich dies auf das bei einem einfachen Versuche zu beobachtende Verhalten, nicht aber auf die Vorgänge in der Natur; diese haben wir erst in einem späteren Abschnitt, wenn über die Bildung und Verwitterung der Mineralien die Rede sein wird, zu besprechen.

Die Lösungsmittel, die wir bei unseren Versuchen benutzen, sind Wasser, Säuren und Alkalien. Bei Anwendung dieser Lösungsmittel muss man sich darüber klar sein, dass auch solche Erscheinungen als Lösung bezeichnet werden, die eigentlich etwas anderes sind, insofern, als die Substanz, welche gerade untersucht wird, nicht direkt, d. h. ohne dass eine chemische Umsetzung stattfände, durch Vermittlung des Lösungsmittels aus dem festen Zustand in den flüssigen übergeht, sondern unter dem Einfluss des Lösungsmittels erst in eine andere Verbindung übergeführt wird, die nun ihrerseits in Lösung geht. Wenn Steinsalz, NaCl, mit Wasser behandelt wird, so geht es in Lösung und es entsteht eine Lösung von Chlornatrium in Wasser; wird ein Krystall von Steinsalz in die gesättigte Lösung eingebracht, kann er wachsen, und wenn die Lösung verdunstet, so scheidet sich wieder Chlornatrium aus. Wenn dagegen Eixenoxyd, Fe_2O_3, mit Salzsäure behandelt wird, so geht es nur scheinbar in Lösung, faktisch wird es durch die Säure zersetzt und es entsteht eine neue Verbindung, Eisenchlorid Fe_2Cl_6; ein Krystall von Eisenoxyd kann in dieser Lösung nicht weiter wachsen und beim Verdunsten scheidet sich nicht Eisenoxyd, sondern Eisenchlorid ab; es giebt keine Lösung von Eisenoxyd in Salzsäure, sondern eine solche von Eisenchlorid in Wasser. So wie mit Eisenoxyd verhält es sich mit den meisten Mineralien, die „in Säuren oder Alkalien auflöslich" sind; sie gehen durch die Einwirkung des Lösungsmittels in eine oder mehrere neue Verbindungen über und diese Verbindungen werden ganz oder theilweise gelöst. Hierbei entstehen bisweilen gasförmige Verbindungen entweder aus den Bestandtheilen des zu untersuchenden Minerals (CO_2), oder aus denen der Säure (Cl, H), oder aus beiden (H_2S), die entweichen und an ihren Eigenschaften erkannt werden können.

Verhalten gegen Wasser. Es sind *leicht löslich*: Carnallit und Tachyhydrit (welche schon an der Luft zerfliessen), ferner Steinsalz, Sylvin, Salmiak, Soda, Salpeter, Thonerde- und Eisensulfate, Alaun, Vitriole, Bittersalz, Borax, Sassolin u. s. w. *schwer löslich:* Anhydrit, Gyps, Kieserit; nur theilweise leicht löslich: Glauberit, Na_2SO_4 wird leicht gelöst, $CaSO_4$ bleibt zurück; auch aus Carnallit wird $MgCl_2$ leichter gelöst als KCl.

Die Löslichkeit der Mineralien in Wasser lässt sich meist schon durch den Geschmack erkennen.

Verhalten gegen Salzsäure. *Es sind auflöslich ohne Gasentwicklung und ohne Rückstand*: Eisenglanz, Brauneisenstein, Antimonblüthe, Atacamit, Phosphate und Arseniate, Boracit.

Es sind auflöslich ohne Gasentwicklung mit Rückstand: Silicate; die Kieselsäure scheidet sich gallertartig (Nephelin, Natrolith, Analcim, Sodalith, Wollastonit, Kieselzinkerz und andere) oder pulverig (Leucit, Apophyllit, Serpentin, Prehnit, Chabasit und andere) aus; im ersten Fall sagt man, das Mineral gelatinire mit Salzsäure. Manchmal werden nur die basischen Bestandtheile ausgelaugt und die Kieselsäure bleibt in der Form des ursprünglichen Minerals zurück (z. B. in Fasern bei Zersetzung von faserigem Serpentin). In Salzsäure sind ferner löslich: titansaure und wolframsaure Salze, der Rückstand enthält die Säuren; Bleisalze geben mit HCl Chlorblei, Silbersalze Chlorsilber.

Es sind auflöslich mit Gasentwicklung: Alle Carbonate; es entweicht CO_2, manche lösen sich schon in der Kälte (Kalkspath, Aragonit, Witherit, Strontianit und andere), andere erst in der Wärme (Dolomit, Magnesit).

Sulfide: Zinkblende, Antimonglanz, Magnetkies (unter Abscheidung von S); es entweicht H_2S.

Alle Manganoxyde und Rothbleierz; es entweicht Cl.

Gediegene Metalle: Eisen, Kupfer; es entweicht H.

Verhalten gegen Salpetersäure. Die Salpetersäure wirkt oxydirend und findet besonders zur Auflösung von schweren Metallen und ihren Verbindungen Verwendung. In *Lösuug* gehen die entstehenden salpetersauren Salze der schweren Metalle (Cu, Ag, Pb, Ni, Co); im *festen Zustand* wird abgeschieden: S, häufig wird S zu H_2SO_4 oxydirt und bildet Sulfate, die zum Theil löslich, zum Theil unlöslich sind ($PbSO_4$); ferner Sb_2O_3 aus (Antimonglanz) oder Antimonsäure und antimonsaure Salze (aus Bournonit), As_2O_3 (aus Kupfernickel); auch neutrale und basische Salze, von Blei z. B., können abgeschieden werden, wenn die Säure concentrirt ist; *gasförmig* entweicht Stickstoffoxyd NO, das farblos ist, an der Luft aber sogleich braune Dämpfe bildet, da es sich mit dem Sauerstoff derselben zu Stickstoffdioxyd NO_2 verbindet.

Manche Mineralien, die in HNO_3 und HCl unlöslich sind, lösen sich in einem Gemisch von beiden, in Königswasser (Gold, Platin, Zinnober).

Verhalten gegen Schwefelsäure. In der concentrirten heissen Säure lösen sich manche Mineralien (Anhydrit, Schwerspath, Cölestin, Bleivitriol) vollständig auf; andere werden unter *Gasentwicklung* zersetzt; es entweicht HCl aus Chlormetallen (NaCl); HFl aus Fluorverbindungen (Flussspath, Kryolith, Glimmer, Topas, Fluorapatit und anderen); HNO_3 aus Salpeter; O aus Superoxyden; CO_2 aus Carbonaten; (siehe ferner Seite 16).

Verhalten gegen Kalilauge. Von einer wässerigen Lösung von Kalilauge werden gelöst: Schwefel, Realgar, Auripigment, Antimonglanz; Opal, Tridymit,

As_2O_3 und Sb_2O_3, die Carbonate von Zink und Blei und überhaupt viele Bleiverbindungen.

Verhalten gegen Ammoniak. Es lösen sich mit blauer Farbe Atacamit und die Sulfate, Carbonate, Arseniate, Phosphate des Kupfers.

Manche Mineralien, besonders Silicate, werden erst nach starkem Glühen oder nachdem sie geschmolzen sind, von Säuren angegriffen (Granat, Vesuvian, Epidot, Axinit), andere werden durch Glühen unzersetzbar (Zeolithe). Viele Mineralien werden überhaupt durch keines der genannten Lösungsmittel angegriffen, so dass sie zur qualitativen und quantitativen Analyse durch andere Mittel aufgeschlossen, d. h. in lösliche Verbindungen übergeführt werden müssen. Dies geschieht durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali (Sulfate, Silicate), mit Aetzbaryt (Silicate), mit saurem schwefelsaurem Kali (Spinelle, Rothbleierz), mit Salpeter und Soda (Chromeisenstein), mit Borax oder Borsäure (Silicate), mit Fluorammonium (Silicate), durch Erwärmen mit Flusssäure (Silicate), mit Schwefelsäure (Silicate, die im zugeschmolzenen Glasrohr bei circa 200° zu erhitzen sind; Fluoride), durch Erhitzen im trocknen Chlorstrom (Fahlerz) u. s. w. Die in einem gegebenen Fall am zweckmässigsten einzuschlagende Methode ist namentlich in dem Grundriss der quantitativen Analyse von A. Classen angegeben.

Alkalische und saure Reaktion der Mineralien[1]. Viele Mineralien, die nach unseren Begriffen in Wasser unlöslich sind, geben, wenn sie in gepulvertem Zustande auf feuchtes (mit destillirtem Wasser angefeuchtetes) Lakmuspapier gebracht werden, eine mehr oder weniger deutliche alkalische, selten eine saure Reaktion.

Alkalische Reaktion giebt Zinkblende, Bleiglanz, Arsenkies, Antimonglanz, Kupferkies, Bournonit; Zinnstein, Rutil, Eisenglanz, Brucit; Kalkspath, Aragonit, Dolomit, Magnesit, Strontianit, Witherit (alle diese Carbonate reagiren besonders stark nach dem Glühen), Weissbleierz (nur, wenn vorher geglüht); fast alle Zeolithe, Feldspath, Leucit, Hauyn, Nosean, Nephelin, Eläolith, Tremolith, Augit, Diopsid, Spodumen, Petalit, Olivin, Enstatit, Serpentin, Glimmer, Talk, Pennin, Prehnit, Vesuvian, Epidot, Natrolith, Skolezit; Gyps (?) u. s. w.

Saure Reaktion giebt Schwefelkies.

Die Ursache dieser Erscheinung ist jedenfalls verschieden, aber nicht in allen Fällen genügend klar zu erkennen. Die saure Reaktion von Schwefelkies ist wohl sicher auf Oxydation zurückzuführen, wodurch Eisensulfat und Schwefelsäure entsteht. Die ungeglühten Carbonate mögen, vielleicht durch Mitwirkung

[1] A. Kenngott, Ueber die alkalische Reaktion einiger Minerale. N. Jb. 1867. S. 302. C. Dölter (J. Unterweissacher), T. M. M. XI. S. 330. E. W. Hoffmann, Untersuchungen über den Einfluss von gewöhnlichem Wasser auf Silicate. Diss. Leipzig 1882.

von Kohlensäure, in Spuren gelöst werden, die geglühten haben ihre Kohlensäure ganz oder zum Theil verloren und die zurückbleibenden Basen reagiren natürlich stark alkalisch. Auch von den andern Mineralien gehen Spuren in Lösung, wie aus den weiter unten mitzutheilenden Versuchen über die Nachbildung von Mineralien hervorgeht. Vielleicht ist die Reaktion von manchen Mineralien auf mikroskopische Einschlüsse von Mutterlauge oder auf andere Einschlüsse zurückzuführen, Untersuchungen hierüber liegen indessen nicht vor.

Dass neutrale Salze überhaupt alkalisch oder sauer reagiren, wenn sie mit Wasser befeuchtet werden, lässt sich nach W. Ostwald[1] auf Grund der Ionentheorie (darüber vergl. weiter unten) erklären. In ihren wässerigen Lösungen sind die Salze in Metall- und Säureionen dissociirt. Bei den Salzen schwacher Säuren (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure) entsteht aber immer aus dem Säureion eine gewisse Menge von nicht dissociirter Säure, für die der erforderliche Wasserstoff aus dem Wasser (in dem minimale Mengen H_2O in H und OH dissociirt sind) genommen wird. Da im Wasser, welches ein Stoff von constanter Concentration ist, nach dem Gleichgewichtsgesetz das Produkt der Concentrationen der Hydroxyl- und der Wasserstoffionen einen constanten Werth haben muss, so muss, wenn letztere auf den n-ten Theil vermindert werden, die erstere auf den n-fachen Betrag wachsen und geht, wenn n eine grosse Zahl ist, in das Gebiet der Messbarkeit über. Ein Salz mit schwacher Säure reagirt demnach in wässeriger Lösung durch die entstehenden Hydroxylionen alkalisch.

Aus dem analogen Grund reagiren die Salze schwacher Basen (Hydroxyde der zwei- und dreiwerthigen Metalle Fe, Al u. s. w.) sauer; in ihrer Lösung entstehen nicht dissociirte Basen und Wasserstoffionen, deren Zahl um so grösser ist, je mehr OH des Wassers von den Metallionen zur Bildung der nicht dissociirten Basen verbraucht wird. Ein Salz mit schwacher Base reagirt demnach in wässeriger Lösung durch die entstehenden Wasserstoffionen sauer.

Mikrochemische Analyse.

Princip: Die mikrochemische Analyse verfolgt das Ziel, aus kleinen Mengen von Probe und Reagens Reaktionsprodukte darzustellen, die in ihrer Form und dem optischen Verhalten sichere und unzweideutige Anhaltspunkte zur Bestimmung bieten. Wegen der geringen Grösse der entstehenden Krystalle ist ein Mikroskop[2] zur Untersuchung unentbehrlich, das zur Ermittlung des optischen Verhaltens mit Polarisationsvorrichtung versehen sein muss. Die meisten Reaktionen gehen darauf aus, das Reaktionsprodukt in deutlichen Krystallen zu erhalten. Zum Unterschied gegen die gewöhnliche qualitative Analyse werden daher nicht solche Reagentien bevorzugt, welche möglichst unlösliche Niederschläge geben, denn diese sind meist unkrystallinisch und zur mikroskopischen Bestimmung ungeeignet, sondern es werden solche Reagentien gewählt, welche schwer lösliche, zugleich aber gut krystallisirte Produkte zu erzeugen gestatten. Aber nicht jede derartige Reaktion ist brauchbar, sondern nur eine solche, welche charakteristische Krystalle liefert, deren Form und optisches Verhalten eine Verwechslung mit andern Krystallen ausschliesst. Und

[1] Die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie, S. 63.

[2] Sehr geeignet hierzu ist das weiter unten abgebildete sogen. Krystallisationsmikroskop.

wenn doch einmal ganz verschiedene Reaktionen gleiche Formen liefern, so müssen die Umstände, unter denen diese entstanden sind, derartig sein, dass eine Verwechslung ausgeschlossen bleibt. So haben die Krystalle von Cäsiumalaun und arseniger Säure gleiche Form, beide bilden reguläre, farblose Oktaëder, aber die Umstände, unter denen sie entstanden sind, die Combinationen von Probe und Reagens, sind so verschieden, dass eine Verwechslung niemals eintreten wird.

Die Reaktionen müssen weiterhin empfindlich sein, d. h. sie müssen selbst dann noch zum Vorschein kommen, wenn nur sehr kleine Mengen der Substanz vorhanden sind, auf die man das Reagens anwendet; um dies zu erreichen, werden die Reagentien so gewählt, dass die entstehenden Verbindungen entweder schwer löslich sind oder ein grosses Molekül besitzen, in dem das zu suchende Element nur in sehr geringer Menge enthalten ist, oder die beide Eigenschaften vereinigen; die hierzu geeigneten Reagentien sind häufig andere als die, welche bei der gewöhnlichen qualitativen Analyse benutzt werden. So wird z. B. Thonerde durch Cäsiumsulfat nachgewiesen, mit dem sie Cäsiumalaun ($Cs_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$) bildet, der schwer löslich ist und, wie aus der Formel ersichtlich, ein grosses Molekül besitzt und daher geringe Mengen von Thonerde nachzuweisen gestattet (die Grenze der Reaktion liegt nach Behrens[1] bei 0·00035 mg Al in einem Tropfen von 1 mg). Natrium wird manchmal als Chlornatrium nachgewiesen, das aber wegen der leichten Löslichkeit und des kleinen Moleküls immer nur bei grossen Mengen sicher zu erkennen ist; viel empfindlicher ist der Nachweis als essigsaures Uranylnatrium, noch empfindlicher der als zweifaches Doppelsalz von essigsaurem Uranylnatrium und essigsaurem Uranylmagnesium [$(NaC_2H_3O_2 + UO_2.C_4H_6O_4) + (MgC_4H_6O_4 + 2UO_2.C_4H_6O_4) + 9H_2O$.] Während 100 Gewichtstheile von Chlornatrium 39·3 Gewichtstheile Na enthalten, enthält das einfache Doppelsalz 4·9, das zweifache 1·48 Gewichtstheile Na auf 100 Gewichtstheile, so dass die Reaktionen wieder in Folge des grossen Moleküls der Verbindung äusserst empfindlich sind. Die Grenze der Reaktion mit dem einfachen Doppelsalz liegt nach H. Behrens bei 0·0008 mg Na, die mit dem zweifachen bei 0·0004 mg Na in einem Tropfen von 1 mg. So sucht man überhaupt, wenn von einem Element schwer lösliche Verbindungen mit charakteristischer Krystallform nicht leicht zu erhalten sind, Verbindungen mit grossen Molekülen zu erzeugen. Nur selten werden bei der mikrochemischen Analyse unkrystallinische Niederschläge erzeugt, die dann entweder eine charakteristische Farbe besitzen, oder durch Auflösen in irgend einem Lösungsmittel zu deutlichen Krystallen sich umkrystallisiren lassen müssen.

---

[1] N. Jb. 7. Beil. Bd. S. 442.

Die Ausführung der Untersuchung weicht ebenfalls von den üblichen Methoden ab. Die Reaktionen werden in der Regel auf einem Objektträger bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme eingeleitet. Die Probe muss sich in Lösung befinden, das Reagens ist bald fest, bald flüssig in Lösung. Je nach ihrer Natur wird die Probe, (die, wenn sie etwa Bestandtheil eines Gesteins ist oder fremde mechanisch beigemengte Substanzen enthält, nach einer der weiter unten angegebenen Methoden zu isoliren und zu reinigen ist), durch H_2O, HCl, HNO_3, HFl und H_2SO_4 in Lösung gebracht und zersetzt. Silicate werden ausser durch Flusssäure auch durch Schmelzen mit Soda oder sehr zweckmässig durch Schmelzen mit Fluorammonium aufgeschlossen. Diese Operationen werden auf einem Objektträger, einem Uhrgläschen, in Platindraht (Soda) oder einem Platinlöffelchen (HFl, NH_4Fl) ausgeführt. Die Lösung muss genügend verdünnt sein, weil aus concentrirten Lösungen nur unvollkommene Krystallformen sich ausscheiden. Um die Reaktionen vorzunehmen, bringt man einen Tropfen der in Lösung befindlichen Probe an einem Platindraht oder Glasstab auf den Objektträger, daneben einen Tropfen des Reagens und vereinigt beide in einer schmalen Bahn, wenn möglich so, dass in der Mitte das Reaktionsprodukt, am Rand des einen Tröpfchens die Substanz der Probe, am andern die des Reagens auskrystallisirt.

Soll die Reaktion in der Wärme vor sich gehen, oder soll die Lösung eingedampft werden, so erwärmt man auf einem Wasserbad (einer mit einer Glasplatte oder runden Blechscheibe[1] bedeckten Abdampfschale). Soll die Lösung von einem Niederschlag u. s. w. abfiltrirt werden, so legt man den Objektträger auf ein niedriges Kästchen mit schiefem Rand und lässt die Flüssigkeit durch einen einfachen schmalen Streifen von Filtrirpapier auf einen tiefer (auf der Tischplatte) liegenden Objektträger fliessen. Das Filtrirpapier hält alle festen Theile zurück und die Lösung tritt klar über. Hat man nur wenig Lösung der Probe, so verdünnt man vor dem Filtriren mit Wasser und dampft das Filtrat bis zur genügenden Concentration wieder ein. Will man die Einwirkung von Flusssäure oder Kieselflusssäure auf Mineralien (Silicate) unter dem Mikroskop verfolgen, so hat man den Objektträger durch einen Ueberzug von Canadabalsam zu schützen. Die entstandenen Krystalle werden in allen Fällen unter dem Mikroskop bei 50—300facher Vergrösserung untersucht und nach ihrer Form und optischem und eventuell chemischem Verhalten bestimmt. Die Bestimmung wird durch Abbildungen der charakteristischen Krystallformen erleichtert.

Anwendung. Die mikrochemische Analyse kann zum Nachweis der-

[1] Will man gleichzeitig Substanz in einem Uhrgläschen auflösen, so bedeckt man die Abdampfschale mit einem Porzellanteller, der mit mehreren durch Deckel verschliessbaren Oeffnungen versehen ist.

jenigen Elemente benutzt werden, für die es ein geeignetes Reagens giebt, d. h. für fast alle Elemente. Sie soll aber darum doch nicht eine der andern Methoden verdrängen, sondern nur als dritte diesen zur Seite stehen, die sie in erwünschter Weise ergänzt, indem sie Vorzüge besitzt, welche keiner der andern Methoden zukommen, so dass sie in gewissen Fällen durch keine andere Methode ersetzt werden kann. Diese Vorzüge liegen in der Empfindlichkeit vieler Reaktionen, in dem leichten und sicheren Nachweis vieler Elemente und namentlich in dem Umstand, dass nur eine ganz geringe Menge von Substanz nöthig ist. Die Empfindlichkeit der Methode ist so gross (vergl. oben), dass auf die chemische Reinheit der Reagentien nicht scharf genug geachtet werden kann; viele als chemisch rein angesehene Reagentien erweisen sich leicht bei ihrer Prüfung nicht ganz rein und es ist manchmal schwer, sie zu reinigen. In solchen Fällen lässt man neben den Tropfen, die zur Reaktion vereinigt sind, einen Tropfen des Reagens verdunsten, um sich ein Urtheil über seine Verunreinigung zu bilden. Viele Reaktionen sind so schnell auszuführen und ergeben ein so scharfes Resultat, dass man ihnen bald vor den Reaktionen der andern Methoden den Vorzug geben wird; so z. B. wenn es sich um den Nachweis von K, Na, Ca, Mg, Al handelt. Die Menge der zur mikrochemischen Analyse erforderlichen Substanz ist schliesslich so klein, dass ein kleiner Splitter oder ein kleines Tröpfchen für mehrere Reaktionen ausreicht. Hierin liegt ein ganz besonderer Vortheil, da man bei Untersuchung von Mineralien, z. B. in einem Gestein, oft nur kleinste Splitter zur Verfügung hat.

Die mikrochemische Analyse gestattet uns demnach bis jetzt nicht, nach einem systematischen Gang alle Elemente eines noch unbestimmten Minerals zu ermitteln, sondern sie dient, wie die Löthrohranalyse, in erster Linie dazu, in einem Mineral das eine oder andere Element, dessen Gegenwart ich nach den Eigenschaften des Minerals vermuthe, nachzuweisen, und sie ist hierzu unentbehrlich, wenn die zu untersuchenden Proben mikroskopisch klein sind.

Historisches. Das Bedürfniss nach einer chemischen Untersuchung kleiner Mineralstückchen ist zuerst bei der mikroskopischen Untersuchung von Gesteinen entstanden; die Methoden der mikrochemischen Analyse sind daher besonders von Petrographen ausgebildet. Das Verdienst, die erste brauchbare Methode für mikrochemische Mineraluntersuchung bekannt gemacht zu haben, kommt E. Bořický[1] zu (1877). Seine Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiFl_6), beim Verdunsten Flusssäure zu entwickeln und dadurch Silicate, selbst ohne Anwendung von Wärme sehr energisch zu zersetzen und mit den Alkalien und alkalischen Erden krystallisirbare Kiesel-

[1] Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse. Prag 1877. Aus dem Archiv der naturw. Landesdurchforschung Böhmens. 3. Band.

fluoride zu bilden, welche durch ihre Formen unterschieden werden können. Zur Ausführung der Prüfung wird das Probestückchen auf einen mit Canadabalsam überzogenen Objektträger gelegt, mit einem Tropfen Kieselflusssäure bedeckt und an einer vor Staub geschützten Stelle bis zum Eintrocknen des Tropfens liegen gelassen. Diese Methode ist zwar durch Einfachheit ausgezeichnet, aber die Resultate lassen an Genauigkeit zu wünschen übrig, da nur die Krystalle des Kalium- und Natriumsalzes charakteristisch sind, während die Krystalle des Calciumsalzes mit denen des Strontiumsalzes, die des Magnesiumsalzes mit denen des Eisen- und Mangansalzes verwechselt werden können.

Es mussten daher neben der Kieselflusssäure noch andere Reagentien zur Anwendung gebracht werden. Dies geschah schon durch Bořický (l. c.), welcher die kieselflusssauren Salze mit ähnlicher Krystallform durch Behandeln mit Schwefelsäure, Chlorgas oder Schwefelammonium und später[1] durch Ferrocyankalium unterschied. Hierdurch wurde die Methode umständlicher, ohne dass alle Schwierigkeiten gehoben waren. Diesen suchte H. Behrens[2] (1881) dadurch zu begegnen, dass er die zu untersuchende Probe durch HFl, NH_4Fl und HCl zersetzte, die Fluoride durch H_2SO_4 in Sulfate überführte und nun mit der Lösung Reaktionen unter Anwendung von zum Theil neuen Reagentien anstellte; so benutzte er H_2SO_4 zum Nachweis von Ca, $PtCl_4$ zum Nachweis von K, und namentlich führte er in dem Cäsiumchlorid ein ausgezeichnetes Reagens auf Thonerde ein, die bis dahin mikrochemisch nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Auf dieser Grundlage ist seitdem die mikrochemische Analyse von verschiedenen Forschern weiter ausgebildet worden, namentlich sind ausser H. Behrens K. Haushofer und A. Streng zu nennen.

K. Haushofer hat für viele, namentlich seltene Elemente geeignete Reagentien angegeben[3] und eine vollständige Zusammenstellung der mikrochemischen Reaktionen ausgearbeitet[4], in der schon für die Mehrzahl der Elemente (50) je eine oder mehrere Reaktionen aufgeführt werden konnten. Dabei sind die charakteristischen Formen der Reaktionsprodukte in vortrefflichen Abbildungen dargestellt, wodurch die Bestimmung wesentlich erleichtert wird. In einem Leitfaden für die Mineralbestimmung[5] wird von Haushofer die mikrochemische Analyse neben der Löthrohranalyse vorzugsweise zur Bestimmung der Mineralien verwerthet.

---

[1] N. Jb. 1879. S. 564.

[2] Mikrochemische Methoden zur Mineralanalyse. Verslagen en Mededeelingen d. Kon. Akad. van Wetenschap. Afd. Natuurkunde. 2de Reeks. Deel XVII. Amsterdam 1881. Ferner seine Zusammenstellung: Reaktionen für mikrochemische Mineralanalysen in N. Jb. Beilage Bd. 7, 435—470.

[3] Z. Kr. **4**, 42. 1880 und Sitzungsber. der Kgl. bayer. Akad. d. Wissensch., math.-physik. Classe. 1883, S. 436; 1884, S. 590; 1885, S. 206.

[4] Mikroskopische Reaktionen. Braunschweig 1885.

[5] Leitfaden für die Mineralbestimmung. Braunschweig 1892.

A. Streng[1] verdanken wir die Einführung einiger besonders empfindlichen Reagentien, besonders des essigsauren Uranyl als Reagens auf Natrium, des molybdänsauren Ammons als Reagens auf Phosphorsäure und viele andere; auch hat er viele einfache praktische Methoden vorgeschlagen, welche das Abdampfen, Filtriren und andere Operationen wesentlich erleichtern. Ausgedehnte Anwendung der mikrochemischen Analyse zur Bestimmung der Mineralien macht Streng in der von ihm herausgegebenen Anleitung zum Bestimmen der Mineralien[2]).

Eine vortreffliche Zusammenstellung der wichtigsten Reaktionen haben Klément und Rénard[3] gegeben und in neuester Zeit hat H. Behrens[4] ein Werk veröffentlicht, das neben den Reaktionen auf 59 Elemente, von denen er selbst viele zuerst angegeben hat, auch vielfache Anwendung der mikrochemischen Reaktionen für die Untersuchung gemengter Verbindungen enthält[5].

Mikrochemische Reaktionen für einige häufige Elemente[6]. Aluminiumsalze geben mit Cäsiumsulfat farblose, reguläre Oktaëder von Cäsiumalaun (Fig. 1). Abscheidung der Krystalle aus der leicht übersättigten Lösung durch Rühren zu beschleunigen. Ebensolche, aber leichter lösliche Alaunkrystalle geben Eisenoxydlösungen. Aus einer gemischten Lösung ist das Eisen durch Natronlauge zu fällen und Thonerde in dem Filtrat nachzuweisen.

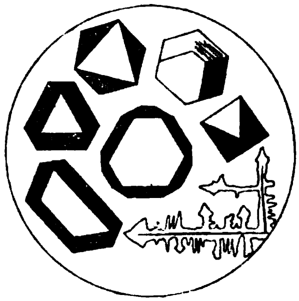


Fig. 1. Cäsiumalaun.

Ammoniak oder Ammoniumsalze geben mit Platinchlorid reguläre gelbe Oktaëder von $(NH_4)_2PtCl_6$, die mit denen von K_2PtCl_6 (Fig. 7) in Form und Farbe übereinstimmen. Setzt man auf einem Objektträger zu einem Tropfen der Lösung eines Ammoniumsalzes Natronlauge, so wird Ammoniak ausgetrieben und ruft in einem daneben ge-

[1] T. M. M. 1876, S. 167; 22. Ber. d. oberhess. Ges. für Natur- u. Heilkunde, S. 258 u. 260; N. Jb. 1885, 1, 21; 1886, 1, 49; 24. Ber. d. oberhess. Gesellsch. f. Natur- u. Heilkunde S. 54, 56 u. 58; N. Jb. 1888, 2, 142.

[2] C. W. C. Fuchs, Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. 3. Aufl. Hrsg. von A. Streng. Giessen 1890.

[3] C. Klément et A. Rénard, Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles 1886.

[4] H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Hamburg und Leipzig 1895.

[5] Sonstige Literatur für mikrochemische Analyse: C. A. McMahon, Notes on the microchemical analysis of rock-making minerals. (Mineralogical Magazine No. 46, vol. X, p. 79—112. 1893.) Führt die zu untersuchenden Verbindungen in Sulfate über und bestimmt diese nach ihrer Form und ihren optischen Eigenschaften. J. Lemberg, Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale (Z. g. G. 42, S. 737—752. 1890. 46, S. 788—799. 1894.)

[6] Die Abbildungen mit Ausnahme der Fig. 14 sind nach denen von Klément und Rénard angefertigt.

setzten Tröpfchen von Platinchlorid jenen Niederschlag von $(NH_4)_2PtCl_6$ hervor; bei geringer Menge sind die Tröpfchen durch ein Uhrgläschen zu bedecken, es lassen sich dann noch Spuren von Ammoniak auffinden. Um Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nachzuweisen, setze man einen Tropfen von phosphorsaurem Natron zum Probetropfen, daneben Natronlauge, um basisch zu machen, und einen dritten Tropfen von $MgSO_4$, erwärme und vereinige die Tropfen unter Rühren. Es bilden sich die charakteristischen sargförmigen, hemimorphen Formen (rhombisch) der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia (Fig. 10).

Antimon. Der weisse, auf einem Objektträger erzeugte Beschlag (S. 18) besteht aus spiessigen rhombischen Kryställchen und farblosen regulären Oktaëdern von Sb_2O_3. Lösung von Antimonchlorid giebt mit Cäsiumchlorid Cäsiumchloroantimonit $2(Cs_2SbCl_5).5H_2O$, dünne sechsseitige, farblose Blättchen mit Winkeln von 118° und 122°. Bei Zusatz von ein wenig Jodkalium bilden sich orangefarbene Blättchen. Lässt man auf einem Objektträger einen Tropfen von Antimonchlorid zur Trockne eindampfen und bringt in der Wärme weinsaures Baryum als Niederschlag (aus $BaCl_2$ und weinsaurem Kalium dargestellt) suspendirt in Wasser, dem etwas $BaCl_2$ zugesetzt ist, auf den Rückstand, so scheiden sich am Rande des Tropfens sehr dünne, rhombische oder sechsseitige Täfelchen ab, die oft dachziegelartig übereinander liegen (Fig. 2) und dem weinsauren Antimonylbaryum angehören.

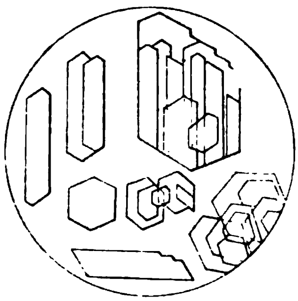


Fig. 2.
Weinsaures Antimonylbaryum.

Arsen. Der weisse, auf einem Objektträger erzeugte Beschlag (S. 18) besteht aus farblosen regulären Oktaëdern. Arsensaure Salze + Ammoniak geben, mit NH_4Cl + $MgSO_4$ in der Wärme vereinigt, Krystalle von arsensaurer Ammoniak-Magnesia, die mit denen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia (Fig. 10) in der Form übereinstimmen.

Baryumlösung, nicht sauer, in der Wärme mit einem Tropfen von Ferrocyankalium vereinigt, giebt scharfe hellgelbe Rhomboëder von Ferrocyanbaryum-Kalium. In der Wärme mit einem Tropfen von weinsaurem Kali vereinigt, giebt Ba-Lösung kugelige Aggregate von weinsaurem Baryum, die in parallelem polarisirten Licht bei gekreuzten Nicols oft das schwarze Kreuz radialfaseriger Aggregate erkennen lassen. Mit Brechweinstein in der Wärme behandelt, bilden sich die zarten Krystalle des weinsauren Antimonylbaryums (vergl. bei Antimon, Fig. 2). Mit Oxalsäure bilden sich monokline Krystalle, nicht aber quadratische Pyramiden von oxalsaurem Baryum (Unterschied gegen Ca und Sr). Mit

H_2SO_4 weisser Niederschlag; wird dieser in heisser concentrirter H_2SO_4 gelöst, so scheiden sich beim Erkalten kleine rhombische Krystalle aus, die rechteckigen Umriss haben und parallel den Kanten auslöschen.

Bleilösung mit HCl Niederschlag von $PbCl_2$; mit Wasser erwärmt löst er sich auf, und aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten rhombische oder länglich sechsseitige Kryställchen aus, die oft an jedem Ende einen Hohlraum

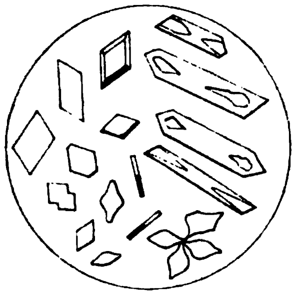


Fig. 3. Chlorblei.

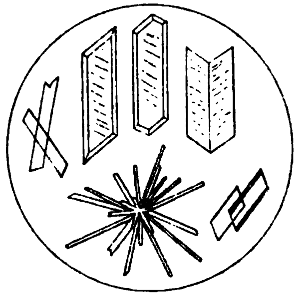


Fig. 4. Calciumsulfat als Gyps.

haben (Fig. 3); aus verdünnten Lösungen entstehen sogleich diese, oder ästige und gabelige Krystalle. Mit Jodkalium hexagonale, dünne, grünlichgelbe, glitzernde Krystalle von Jodblei, die bei vollständiger Verdunstung des Tropfens in ein Gewirr von Nadeln zerfallen. Mit H_2SO_4 ähnlich wie Ba.

Calciumlösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure Gypskryställchen, monokline Täfelchen oder zu Gruppen verwachsene spiessige Kryställchen (Fig. 4). Mit Oxalsäure flache quadratische Pyramiden von $CaC_2O_4 . 3H_2O$ oder monokline



Fig. 5. Kieselfluorcalcium.

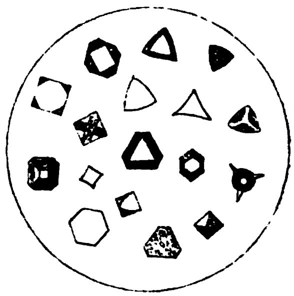


Fig. 6. Chlorsilber.

Krystalle $CaC_2O_4 . H_2O$, letztere besonders aus heisser Lösung. Mit Kieselflusssäure spindelförmige Krystalle von $CaSiFl_6 . 2H_2O$ (Fig. 5). Mit $(NH_4)_2CO_3$ giebt eine sehr verdünnte Ca-Lösung feinkörnigen Niederschlag, in dem sich nach einiger Zeit Rhomboëder bilden.

Chlor mit $AgNO_3$ weisser Niederschlag von AgCl, das sich in Ammoniak löst und beim Verdunsten sich in regulären Oktaëdern ausscheidet (Fig. 6);

um genügend grosse Krystalle zu erzielen, lässt man unter einem Uhrgläschen langsam verdunsten; am Licht werden die Krystalle grau. Mit $Pb(NO_3)_2$ Niederschlag und Krystalle von $PbCl_2$ (siehe Blei, Fig. 3).

Eisenoxydsalze geben mit Ferrocyankalium den blauen flockigen Niederschlag von Berlinerblau, mit Cäsiumsulfat reguläre Alaunoktaëder wie Aluminiumsalze (vergl. diese).

Eisenoxydulsalze geben mit Oxalsäure gelbgrüne, deutlich dichroitische, fassförmig prismatische, rhombische Krystalle von oxalsaurem Eisenoxydul $FeC_2O_4 . 2H_2O$.

Fluor. Man erhitze die Probe, wenn nöthig nach Zusatz von SiO_2 (SiO_2-freie Mineralien) mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel, fange die entweichende H_2SiFl_6 in einem Tropfen Wasser an der Innenseite des aufgelegten Deckels auf, bringe den Tropfen auf einen mit Canadabalsam überzogenen Objektträger und weise durch ein Kalisalz Fl als Kieselfluorkalium nach, das kleine, klare, wasserhelle Würfel bildet, oder durch ein Natriumsalz als Kieselfluornatrium oder Fluornatrium in hexagonalen Krystallen (Fig. 13).

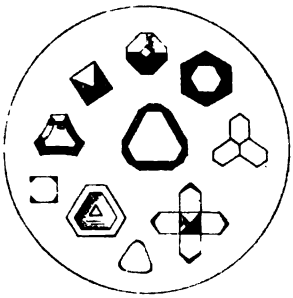


Fig. 7. Kaliumplatinchlorid.

Kaliumlösungen geben mit Platinchlorid gelbe, reguläre Oktaëder oder Wachsthumsformen von K_2PtCl_6 (Fig. 7). Mit Kieselflusssäure farblose, klare, kleine Würfel von K_2SiFl_6.

Kieselsäure oder Silicate werden in einem Platintiegel durch reine Flusssäure zersetzt, die entweichende Kieselflusssäure wird am aufgelegten Deckel in einem Tropfen Wasser aufgefangen (vergl. Fluor) und H_2SiFl_6 mit einem Kalisalz als K_2SiFl_6, klare, kleine Würfel, nachgewiesen. Nachweis als Na_2SiFl_6 ist unsicher, da saures Fluornatrium ähnliche Formen bildet.

Kobaltlösungen geben mit Essigsäure und salpetrigsaurem Kali in der Wärme gelben Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltkalium; Niederschlag feinkörnig, selten reguläre Formen.

Kohlensäure. Die durch Salzsäure, wenn nöthig unter Erwärmen, auszutreibende Kohlensäure wird am besten bemerkt, wenn die Probe mit einem Deckgläschen bedeckt wird, so dass die Kohlensäure unter diesem entweicht.

Kupferlösungen, sehr verdünnt, geben nach Zusatz von viel Ammoniak und wenig Ferrocyankalium zuerst hellgelbe, rhombische Krystalle oder lappige Flocken (Fig. 8, siehe Seite 37), die, wenn das Ammoniak verdunstet, braun werden, indem sie aus Ferrocyankupferammon in Ferrocyankupfer übergehen. Zur Verzögerung der Verdunstung bedecke man den Tropfen mit einem Deckgläschen.

Lithiumlösungen geben mit K_2CO_3, Na_2CO_3 oder am besten vielleicht mit $(NH_4)_2CO_3$ kleine, kugelige, stachelige Aggregate oder dünne Prismen und Nadeln von Li_2CO_3 (Fig. 9), mit Natriumphosphat in der Wärme kleine spindelförmige, sich oft durchkreuzende Krystalle von $Li_3PO_4 . H_2O$ oder auch glatte, durchsichtige Kugeln dieser Verbindung.

Magnesiumlösungen + Salmiak geben, mit einem Tropfen Ammoniak und Natriumphosphat in der Wärme unter Umrühren vereinigt, rhombische



Fig. 8. Ferrocyankupferammon.

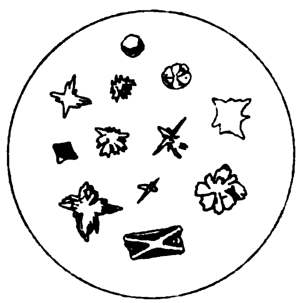


Fig. 9. Kohlensaures Lithium.

Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (Fig. 10), für die ihre hemimorphe, sargähnliche Gestalt besonders charakteristisch ist. Die Kryställchen liegen besonders längs der Linien, die man beim Rühren beschrieben hat, angehäuft.



Fig. 10.
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

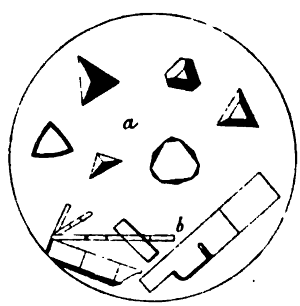


Fig. 11.
a. Essigsaures Uranyl-Natrium.
b. Essigsaures Uranyl.

Natriumlösungen geben mit essigsaurem Uranyl reguläre Tetraëder von essigsaurem Uranylnatrium Fig. 11a; am besten tritt die Reaktion ein, wenn man ein Körnchen des Natriumsalzes in den Tropfen des essigsauren Uranyls bringt. Mit Essigsäure, essigsaurem Uranyl und essigsaurer Magnesia geben Natriumsalze das zweifache Doppelsalz:

$$(NaC_2H_3O_2 + UO_2 . C_4H_6O_4) + (MgC_4H_6O_4 + 2UO_2 . C_4H_6O_4) + 9H_2O,$$

das klare, sehr hellgelbe rhomboëdrische Krystalle bildet, die meist nur von Rhomboëder und Basis begrenzt sind (Fig. 12). Mit Kieselflusssäure geben Natriumverbindungen hexagonale Krystalle von Na_2SiFl_6, die flach pyramidal oder kurz prismatisch aussehen, je nachdem sie auf der Basis oder einer Prismenfläche liegen (Fig. 13).

Nickellösungen, sehr verdünnt, geben mit sulfokohlensaurem Natron da, wo beide Tropfen in einander fliessen, rosenrothe Färbung. (Braun'sche Nickelprobe). Kobalt, das schwarze Färbung bewirkt, muss vorher durch

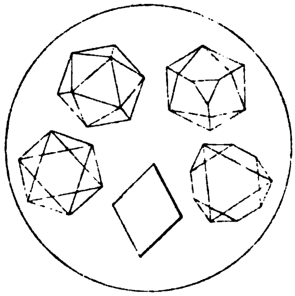


Fig. 12.
Essigsaures Uranyl-Magnesium-Natrium.

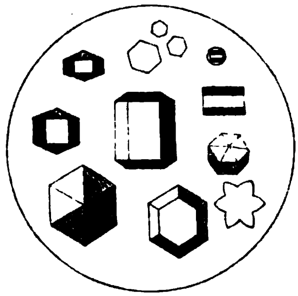


Fig. 13.
Kieselfluornatrium.

salpetrigsaures Kali gefällt, die Lösung dann filtrirt werden. Nicht genügend verdünnte reine Ni-lösung giebt gleichfalls schwarze Färbung.

Phosphorsaure Salze geben mit $MgSO_4$, $(NH_4)Cl$ und $(NH_4)OH$ die hemimorphen Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (vergl. bei Magnesium, Fig. 10). Mit einer Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure, in der Wärme vereinigt, geben P_2O_5-haltige Lösungen gelben, aus sehr kleinen Rhombendodekaëdern bestehenden Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon. Beide Reaktionen giebt auch Arsensäure. Zum Unterschied giebt Phosphorsäure mit einer Lösung von Silbernitrat gelben, Arsensäure braunrothen Niederschlag.

Salpetersäure in Nitraten kann durch Zusatz von $BaCl_2$ als Baryumnitrat nachgewiesen werden, das in farblosen regulären Oktaëdern krystallisirt; man vereinige beide Tropfen in der Wärme und rühre bei dem Abkühlen, um Uebersättigung zu vermeiden.

Schwefelsäure wird am besten durch eine Calciumlösung ($CaCl_2$) als Gyps nachgewiesen (vergl. bei Calcium, Fig. 4).

Silberlösungen geben mit HCl in Ammoniak lösliches AgCl, das aus Ammoniak in regulären Oktaëdern krystallisirt (vergl. Ammoniak). Mit Salpetersäure angesäuerte verdünnte Silberlösungen geben mit Kaliumbichromat gelblichrothe bis dunkelblutrothe lancett- oder tafelförmige Krystalle von Silber-

bichromat, die dem triklinen System angehören. Der Umriss der tafelförmigen Krystalle ist meist rhombisch oder länglich seckseckig, auch rechteckig; die dunkle Farbe schliesst eine Verwechslung mit Kaliumbichromat aus.

Silicium siehe Kieselsäure.

Stickstoff siehe Ammonium und Salpetersäure.

Strontiumlösungen geben mit Brechweinstein dieselben Reaktionen wie Barvumlösungen, mit Oxalsäure dieselben wie Calciumlösungen, dagegen mit Ferrocyankalium keine Rhomboëder, sondern nur körnigen Niederschlag. Mit H_2SO_4 wie Ba-Salze behandelt, scheiden sich rhombische Täfelchen aus, die diagonal auslöschen.

Uranverbindungen werden in Salpetersäure gelöst, die freie Säure wird vertrieben, dann die Lösung mit Soda übersättigt und mit Eisessig versetzt. Es bilden sich bald die scharfen regulären Tetraëder von essigsaurem Uranylnatrium (Fig. 11a).

Wismuthlösungen, verdünnt, geben mit KJ und $Pb(NO_3)_2$ orangefarbenen, braunrothen bis schwarzen Niederschlag und an Stellen, wo die Verdünnung am stärksten war, braunrothe oder schwarze hexagonale Tafeln.

Zinn als Metall, das etwa durch Reduktion vor dem Löthrohr gewonnen wurde, löst sich mit HCl unter Entwicklung von H zu Zinnchlorür, besonders schnell auf einem Platinblech; bringt man einen Tropfen Platinchlorid hinzu, so wird dies durch Reduktion tiefbraun. Legt man dazu ein Körnchen KCl, so bilden sich ringsum rhombische, prismatische Krystalle von Kalium-Zinnchlorür (Fig. 14). Oxydirt man nun unter Erwärmen durch einen Tropfen HNO_3, so scheiden sich beim Erkalten farblose reguläre Oktaëder von Kalium-Zinnchlorid K_2SnCl_6 aus. Waren in der Lösung gelbe Krystalle von K_2PtCl_6 vorhanden, so werden sie oft von dem farblosen K_2SnCl_6 isomorph überwachsen.

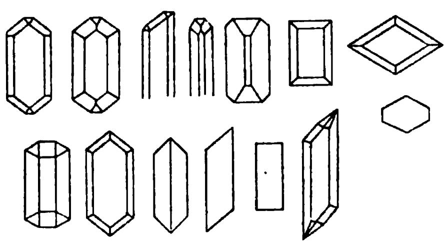


Fig. 14. Kalium-Zinnchlorür (nach A. Streng).

Krystallanalyse nennt O. Lehmann[1] ein Verfahren, nach welchem die Gleichheit oder Verschiedenheit zweier Stoffe durch mikroskopische Untersuchung ihrer Krystallisation festgestellt werden kann. Es handelt sich hierbei also nicht um den Nachweis irgend eines Elementes in einer Verbindung, sondern

[1] Die Krystallanalyse oder die chemische Analyse durch Beobachtung der Krystallbildung mit Hülfe des Mikroskops mit theilweiser Benutzung seines Buches über Molekularphysik, bearbeitet von Dr. O. Lehmann. Leipzig 1891, und Molekularphysik II. S. 556.

wesentlich darum, durch Vergleich der Eigenschaften einer bekannten Verbindung mit denen der zu untersuchenden zu prüfen, ob beide identisch oder verschieden sind.

Zur Ausführung dieser „vergleichenden Krystallanalyse“ lässt man die zu untersuchende Substanz zugleich mit der, mit welcher sie identisch, oder von welcher sie verschieden sein soll, aus derselben Lösung oder demselben Schmelzfluss krystallisiren, so dass Krystalle beider neben einander zu liegen kommen und bequem verglichen werden können.

Bei verhältnissmässig leicht schmelzbaren Substanzen sucht man zuerst den Schmelzpunkt zu vergleichen, bei andern verhältnissmässig leicht löslichen Stoffen die Löslichkeit. Bei Gleichheit der Schmelzpunkte oder der Löslichkeit kann alsdann durch Beobachtung anderer Kennzeichen näher geprüft werden, ob die Gleichheit nur Zufall ist, oder auf völliger Identität der beiden Substanzen beruht.

Derartige Kennzeichen, welche sich durch mikroskopische Beobachtung der einzelnen Krystallindividuen prüfen lassen, sind:

1) die Farbe (eventuell mittelst Mikrospektroskop zu prüfen),
2) der Brechungsexponent (zu beurtheilen nach der Schärfe der Umrisse und Tiefe der Schattirung, beides um so stärker, je höher das Brechungsvermögen),
3) Krystallform und Habitus,
4) Polarisationserscheinungen,
5) Wachsthumsgeschwindigkeit und Wachsthumsformen,
6) Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur,
7) Schmelzbarkeit,
8) Dimorphie (Enantiotropie und Monotropie),
9) Sublimation event. Dissociation,
10) Verwitterung,
11) Verhalten gegen verschiedenartige Lösungsmittel,
12) Bildung von Molekularverbindungen (Aufnahme von Krystallwasser, Alkohol, Benzol und dergl.),
13) Bildung von Mischkrystallen aus den Schmelzen oder der Lösung,
14) Verhalten gegen chemische Reagentien (mikrochem. Analyse, siehe diese).

Vor allem kommt es also darauf an, die beiden Substanzen aus der gleichen Flüssigkeit (demselben Schmelzfluss) nebeneinander krystallisiren zu lassen. Sind beide Substanzen schmelzbar und die Schmelzflüsse mischbar, so erledigt sich die Aufgabe am einfachsten durch Untersuchung der gemischten Schmelzflüsse (Schmelzprobe), im andern Fall ist es nöthig, Lösungsmittel anzuwenden, in welchen beide Substanzen löslich sind (Lösungsprobe). Sind die Schmelzflüsse nicht mischbar, oder ist nur die eine der beiden Substanzen

in dem gewählten Lösungsmittel löslich, so ist die Verschiedenheit natürlich damit schon direkt constatirt und es bedarf keiner weiteren Untersuchung.

Zur Prüfung auf alle oben genannten Eigenschaften bedarf man eines besonderen, von Lehmann construirten Mikroskops, des sogen. Krystallisationsmikroskops (siehe dies im vierten Theil), das starke Erhitzung und schnelle Abkühlung der Präparate vorzunehmen gestattet. Eine richtige Deutung der Erscheinungen setzt eine nicht geringe Uebung in der Behandlung der Objekte und genaue Bekanntschaft mit den Krystallisationsvorgängen voraus. Ihre Hauptanwendung findet die Methode bis jetzt bei Untersuchung organischer Verbindungen, um festzustellen, ob eine neu dargestellte Verbindung mit einer schon bekannten identisch sei oder nicht.

In dieser Hinsicht kann die Methode durch keine der andern bekannten ersetzt werden, sie ist aber auch von dem, der sich einmal mit ihr vertraut gemacht hat, zur Untersuchung von anorganischen Verbindungen mit grossem Vortheil zu verwenden.

Sicherster Nachweis der häufigeren Elemente in einfachen Verbindungen:

Aluminium, als Cäsiumalaun mikrochemisch (S. 33).

Ammonium, siehe Stickstoff.

Antimon, weisser Beschlag auf Kohle, und Rauch (S. 17).

Arsen, Knoblauchgeruch des Rauches (S. 17). Metallspiegel im Glaskölbchen, der durch H_2S gelb wird (S. 16).

Baryum, Flammenfärbung gelbgrün; als Baryumsulfat oder Ferrocyanbaryum-Kalium mikrochem. (S. 34).

Blei, Bleikorn; gelber Beschlag; als Chlorblei oder Jodblei mikrochem.

Bor, Flammenfärbung gelbgrün, Probe mit H_2SO_4 zu befeuchten.

Brom, der braune Dampf (S. 16) färbt Stärkepapier gelb.

Cadmium, rothbrauner Beschlag.

Cäsium, spektroskopisch; als Cäsiumalaun mikrochem.

Calcium, Flammenfärbung gelbroth; als Gyps oder Calciumoxalat mikrochem. (S. 35).

Chlor, Flammenfärbung mit CuO blau; als Chlorblei oder Chlorsilber mikrochem.

Chrom, smaragdgrüne Boraxperle.

Eisen, magnetisches Korn (S. 19); gelbe Boraxperle in der Oxydationsflamme, grüne Perle in der Reduktionsflamme; Oxydverbindungen als Berlinerblau, Oxydulverbindungen als oxalsaures Eisenoxydul mikrochem.

Fluor, HFl ätzt Glas; als Kieselfluorkalium oder -natrium mikrochem.

Gold, Metallkorn.

Jod, der Joddampf (S. 16) färbt Stärkepapier blau; als Jodblei mikrochem.

Kalium, Flammenfärbung violett; als Kaliumplatinchlorid oder Kieselfluorkalium mikrochem.

Kieselsäure, in Sodaperle unter Aufbrausen löslich; in Silicaten als Kieselfluorkalium mikrochem.

Kobalt, blaue Borax- oder Phosphorsalzperle; als salpetrigsaures Kobalt-Kalium mikrochem.

Kohlenstoff, verpufft, mit Salpeter zusammengeschmolzen; Kohlensäure ist durch andere Säuren unter Aufbrausen auszutreiben.

Kupfer, Metallkorn; Flammenfärbung, grün von Sauerstoffverbindungen, blau von Chlorverbindungen; Boraxperle blau (Oxyd.) oder roth (Red.)

Lithium, Flammenfärbung carminroth; als Lithiumphosphat oder -carbonat mikrochem.

Magnesium, mit Kobaltsolution fleischroth (S. 24); als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia mikrochem.

Mangan, blaugrüne Schmelze mit Soda und Salpeter (S. 18). Phosphorsalzperle violett.

Molybdän, Phosphorsalzperle grün (Red.), der weisse Beschlag wird blau durch Reduktionsflamme; als phosphormolybdänsaures Ammon mikrochem.

Natrium, Flammenfärbung gelb; als essigsaures Uranyl-Natrium oder Kieselfluornatrium mikrochem.

Nickel, Metallkorn magnet. (S. 19); mit sulfokohlensaurem Natron rosa Färbung (mikrochem.).

Phosphor, in Phosphaten: Flammenfärbung nach Zusatz von H_2SO_4 blaugrün; als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia oder als phosphormolybdänsaures Ammon mikrochem.

Quecksilber, durch Erhitzen mit Soda im Glaskölbchen auszutreiben.

Salpetersäure, siehe Stickstoff.

Schwefel, durch Heparreaktion (S. 18); als SO_2 durch den Geruch zu erkennen. Als Gyps mikrochem.

Selen, Flammenfärbung blau, als SeO_2 an dem rettigartigen Geruch zu erkennen; Beschlag grau.

Silber, Silberkorn; als Chlorsilber oder doppelchromsaures Silber mikrochem.

Silicium, siehe Kieselsäure.

Stickstoff, in Ammoniumsalzen als Ammoniumplatinchlorid mikrochemisch. Nitrate geben, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, braunrothe Dämpfe von salpetriger Säure (S. 16); in einer Lösung wird Salpetersäure als Baryumnitrat mikrochem. nachgewiesen.

Strontium, Flammenfärbung roth; als Strontiumsulfat mikrochem.

Tellur, Beschlag weiss mit rothem Saum.

Thallium, Flammenfärbung rein grün.

Titan, Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme violett, bei Gegenwart von Eisen blutroth. Krystalle in der Phosphorsalzperle (S. 21).

Uran, Boraxperle in der Oxydationsflamme heiss roth; als essigsaures Uranyl-Natrium mikrochem. (S. 39).

Wasserstoff, durch Erhitzen in Glaskölbchen als Wasser nachzuweisen.

Wismuth, gelber Beschlag; mit Jodkalium und Schwefel starker rother Beschlag; rothes, sprödes Metallkorn.

Wolfram, eisenfrei, Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme (kalt) blau, in der Oxydationsflamme schmutzig-grün; bei Gegenwart von Eisen blutroth wie Titan.

Zink, Beschlag in der Hitze gelb, erkaltet weiss.

Zinn, Metallkorn; als Kalium-Zinnchlorür und Kalium-Zinnchlorid mikrochem.

Quantitative Zusammensetzung.

Die quantitative Zusammensetzung der Mineralien, das Mengenverhältniss der in ihnen enthaltenen einzelnen Bestandtheile wird nach den Methoden[1] der Gewichts- und Maassanalyse, auf die wir hier nicht näher einzugehen haben, ermittelt. Die Resultate der quantitativen Mineralanalysen liegen uns in dem „Handbuch der Mineralchemie" von C. Rammelsberg (1. und) 2. Auflage 1875 mit Ergänzungsheften von 1886 und 1895 vereinigt vor. Wir wollen hier nur auf einige Anforderungen hinweisen, die an das Material zu stellen sind, die Methoden anführen, nach denen ein zu untersuchendes Mineral von etwaigen Beimengungen befreit werden kann und die Berechnung der Formel kurz besprechen.

Beschaffenheit des Materials. Soll die quantitative Analyse ein brauchbares Resultat ergeben, so muss sie mit einem Material angestellt werden, das, sobald seine qualitative Zusammensetzung bekannt ist, in sich keine Fehlerquellen mehr birgt; dies wird der Fall sein, sobald das Material homogen ist, d. h. in allen seinen Theilen die gleiche Beschaffenheit besitzt. Die Homogenëität eines Minerals kann gestört sein durch mechanische Einschlüsse und durch beginnende Verwitterung. Wenn daher die Beschaffenheit eines Minerals es nicht ohne weiteres als vollkommen homogen erkennen lässt, so hat man es vor Ausführung der Analyse, wenn nöthig, mit der Lupe oder dem Mikroskop zu prüfen und nach dem Ausfall dieser Prüfung seine Maassregeln zu treffen, die mechanischen Einschlüsse sind von dem Mineral zu trennen, der

[1] R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. A. Classen, Grundriss der quantitativen chemischen Analyse. Wöhler, Die Mineralanalyse in Beispielen. 1861.

Einfluss der beginnenden Verwitterung ist, wenn frisches Material nicht zu beschaffen ist, bei Beurtheilung der Resultate in Rechnung zu ziehen.

Mechanische Einschlüsse sind besonders in derben Mineralien häufig, aber auch in guten, wohl ausgebildeten Krystallen nicht selten. Sie sind auch in scheinbar undurchsichtigen Mineralien leicht zu entdecken, wenn diese wenigstens in dünnen Blättchen (als Dünnschliff) durchsichtig werden, sie sind schwer, oft gar nicht nachzuweisen, wenn die Mineralien auch in den dünnsten herstellbaren Blättchen undurchsichtig bleiben, wie es mit den metallischen Mineralien der Fall ist; erst die unsicheren, wenig übereinstimmenden Resultate der quantitativen Analyse lassen hier die Anwesenheit von Beimengungen erkennen. Bevor man mit der mikroskopischen Untersuchung der Mineralien vertraut war, konnte man ebensowenig wie jetzt noch in den metallischen Mineralien, in den schwer durchsichtig werdenden Mineralien Einschlüsse erkennen, und die Folge davon war, dass viele Körper auf Grund der quantitativen Analyse als selbständige Mineralien beschrieben wurden, die später durch mikroskopische Untersuchung als Gemenge mehrerer Mineralien erkannt worden sind. In dieser Richtung sind namentlich die kritischen mikroskopisch-mineralogischen Studien von H. Fischer[1] von Erfolg gewesen, durch die viele bis dahin als selbständig angesehene Mineralien als Gemenge erkannt wurden.

Reinigungsmethoden. Man soll daher kein Mineral analysiren, von dessen Homogenëität man sich nicht überzeugt hat; enthält es Einschlüsse, so hat man diese zu entfernen, was je nach der Natur des zu untersuchenden Minerals und der Einschlüsse in verschiedener Weise geschehen kann, indem man von der verschiedenen Löslichkeit und Zersetzbarkeit, dem verschiedenen specifischen Gewicht und dem verschiedenen Verhalten gegen einen Magneten Gebrauch macht. Diese Methoden, die zur Reinigung des Analysenmaterials dienen, sind dieselben wie die, welche zur Trennung der Gemengtheile eines Gesteins von den Petrographen[2] benutzt werden und sind von diesen besonders ausgebildet worden.

Die erste Methode, welche auf der verschiedenen Löslichkeit und Zersetzbarkeit des zu untersuchenden Minerals und Einschlusses beruht, ist so nahe liegend, dass sie schon lange von den Chemikern benutzt wird. Je nach den Umständen benutzt man zur Reinigung Wasser, z. B. um ein leicht lösliches Salz (Carnallit) von seinen unlöslichen Einschlüssen zu trennen, Salzsäure oder Essigsäure, um ein Mineral von Carbonaten zu befreien, oder ein Carbonat von den in Salzsäure unlöslichen Einschlüssen zu trennen, Flusssäure, mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure gemischt, um Substanzen,

[1] Berichte der naturf. Ges. zu Freiburg i. B. Bd. V u. VI und Festschrift, herausgeg. zur Feier des 50jährigen Jubiläums der genannten Gesellschaft. 1869—1873.

[2] Vergl. H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. 3. Auflage.

welche leicht von ihr zersetzt werden (Feldspath, Quarz, Einschlüsse von Glas und Schlacke u. s. w.), von andern, die nur schwer angegriffen werden (Augit, Picotit u. s. w.) zu trennen. Immer muss man bei dieser Art, die Substanz zu reinigen, vorsichtig sein, damit nicht auch die zur Untersuchung bestimmte Substanz angegriffen wird, denn dies würde auf das Resultat wieder von Einfluss sein, weil das Verhältniss von basischem Bestandtheil zur Säure in der angriffenen Substanz meist nicht mehr dasselbe ist, wie in der ursprünglichen (vergl. S. 26).

Die zweite Methode, welche sich auf das verschiedene specifische Gewicht von Material und Einschluss gründet, giebt, wenn sie überhaupt anwendbar ist, die besten Resultate. Die Trennung wird durch Eintragen in schwere Flüssigkeiten herbeigeführt; eine hierzu brauchbare Flüssigkeit muss möglichst schwer, leicht beweglich und klar sein, darf die Mineralien nicht angreifen und muss durch Zusatz von leichteren Flüssigkeiten leichter gemacht werden können. Die Flüssigkeiten, welche diesen Anforderungen am meisten, wenn auch nicht in jedem Punkt vollkommen, genügen, sind: *Kaliumquecksilberjodidlösung* (Thoulet'sche Lösung), eine Lösung von Quecksilberjodid und Jodkalium in Wasser, mit einem specifischen Gewicht von 3·196; kann mit Wasser verdünnt werden. *Baryumquecksilberjodidlösung* (Rohrbach'sche Lösung), eine Lösung von Quecksilberjodid und Baryumjodid in Wasser, erreicht das specifische Gewicht von 3·588, wird durch Wasser sehr leicht zersetzt, kann daher nicht mit Wasser verdünnt werden. Wird am besten nur in ihrem concentrirten Zustande benutzt. *Borowolframsaures Cadmium* (Klein'sche Lösung) giebt in Wasser gelöst eine Flüssigkeit von dem specifischen Gewicht 3·3 bis 3·36, in ihrem Krystallwasser geschmolzen eine ölige Masse, die ein specifisches Gewicht von 3·6 erreichen kann, aber dann für unsere Zwecke, weil nur grobes Pulver benutzt werden kann, kaum geeignet ist. Ausserdem wird die Lösung dieses Salzes durch Carbonate zersetzt. *Methylenjodid* CH_2J_2 bildet eine leicht bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit von dem specifischen Gewicht 3·33 bei 14°. Durch Verdünnen mit Benzol oder Xylol (nicht mit Wasser zu verdünnen!) kann sie auf jedes specifische Gewicht zwischen 3·33 und 0·88 gebracht werden. Da sie Mineralien nicht angreift, auch die in Wasser löslichen nicht löst, und da aus dem gereinigten Material jede Spur von Methylenjodid leicht zu entfernen ist, so ist Methylenjodid für unsere Zwecke die am meisten geeignete schwere Flüssigkeit. Ihr specifisches Gewicht kann noch erhöht werden, wenn sie mit Jod und Jodoform gesättigt wird; es steigt hierdurch bis auf 3·6. Noch schwerer als die genannten Flüssigkeiten ist eine gesättigte Lösung von Zinnjodid (SnJ_4) in Bromarsen ($AsBr_3$); sie erreicht bei 15° ein specifisches Gewicht von 3·73[1].

[1] J. W. Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 328. 1893.

Zur Ausführung der Trennung wird das Mineral gepulvert und in die Flüssigkeit eingetragen. Die Theile, welche schwerer sind als die Flüssigkeit, sinken alsdann unter, die leichteren schwimmen oben und beide können isolirt werden, indem man die leichteren abschöpft, wenn die Flüssigkeit in einem offenen Glasgefäss (Becherglas) sich befindet, oder die schwereren abzapft, wenn die Trennung in einem länglichen Scheidetrichter vorgenommen wurde. Wenn das gesammte Pulver schwimmt, so hat man die Flüssigkeit zu verdünnen, bis ein Theil des Pulvers ausfällt, wenn dagegen das gesammte Pulver schon in der nicht verdünnten Flüssigkeit zu Boden sinkt, ist eine Trennung durch die Flüssigkeit nicht möglich; ebensowenig ist eine Trennung möglich, wenn beide Substanzen, Mineral und Einschluss, dasselbe specifische Gewicht haben. Eine weitere Beschränkung findet die Anwendung der schweren Flüssigkeiten, wenn die Einschlüsse mikroskopisch klein sind, denn eine Trennung hätte dann die Ueberführung der Substanz in das feinste Pulver zur Voraussetzung, bei sehr feinem, staubförmigem Pulver aber hört die Möglichkeit einer scharfen Trennung in schweren Flüssigkeiten auf. In allen andern Fällen ist diese Methode, das Analysenmaterial zu reinigen, sehr brauchbar und bequem.

Die dritte Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Mineralien gegenüber einem Magneten. Durch einen gewöhnlichen Stabmagneten lässt sich Magneteisen, das oft in Mineralien wie Augit, Hornblende, Biotit und anderen eingeschlossen ist, aus dem Mineralpulver ausziehen. Stärkere Wirkungen werden von einem Elektromagneten erzielt, mit dem man alle eisenhaltigen Mineralien von den eisenfreien trennen kann. Im allgemeinen wird man diese Methode erst dann anwenden, wenn eine andere nicht zum Ziele führt, denn leichter noch wie bei der Trennung durch schwere Flüssigkeiten werden bei diesen Trennungsversuchen verschiedenartige Theilchen mechanisch mitgerissen.

Endlich kann man in vielen Fällen die Theile mit Einschlüssen von den einschlussfreien durch einfaches Auslesen trennen, vorausgesetzt, dass beide durch Farbe, Glanz oder Form zu unterscheiden sind und nicht unter eine gewisse Grösse heruntergehen.

Wird die Inhomogeneïtät des zu untersuchenden Minerals nicht durch fremde Einschlüsse, sondern durch beginnende Verwitterung verursacht, und ist frisches homogenes Material nicht zu beschaffen, so hat man bei der Deutung der Analysenresultate das, was auf jene Verwitterung zurückzuführen ist, also am häufigsten ein wechselnder Gehalt an Wasser und Kohlensäure, bezw. Carbonaten, zu berücksichtigen und vor Berechnung der Formel zu eliminiren.

Berechnung der Formel. Die Resultate der quantitativen Analyse werden zunächst durch Zahlen ausgedrückt, welche angeben, wie viel Gewichtstheile eines Elementes oder einer Verbindung in 100 Gewichtstheilen des

untersuchten Minerals enthalten sind. In dieser Weise hat der Begründer der Mineralchemie, Martin Heinrich Klaproth (1743—1817), die Ergebnisse seiner zahlreichen Analysen, die sich auf die meisten zu seiner Zeit bekannten Mineralien erstrecken, mitgetheilt. Unsere Methode, eine Analyse zu berechnen und die Zusammensetzung der Mineralien, wie überhaupt der chemischen Verbindungen, durch eine Formel auszudrücken, verdanken wir Berzelius, der die Atomgewichte der Elemente bestimmte, durch Aufstellung der Symbole eine zweckmässige kurze Bezeichnung der Elemente und ihres Atomgewichtes einführte und hiermit die chemische Schrift schuf, die wir mit wenig Aenderungen noch heute schreiben.

Die Möglichkeit, für ein Mineral oder überhaupt eine chemische Verbindung eine Formel aufzustellen, welche die quantitative Zusammensetzung kurz und bestimmt ausdrückt, gründet sich auf das Dalton'sche Gesetz, nach dem sich die Elemente nur im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher rationaler Multiplen derselben vereinigen. Sobald man also das niederste zu ermittelnde Verbindungsgewicht eines Elements als relatives Gewicht eines Atoms desselben, als Atomgewicht[1], annimmt, und weiss, wie viel von jedem Element in der Gewichtseinheit der Verbindung enthalten ist, kann man auch feststellen, in welchem Verhältniss die Atome der verschiedenen Elemente in der Verbindung enthalten sind und dies ist es, was die Formel ausdrückt. Umgekehrt kann ich aus der Formel eines Minerals und den Atomgewichten der in ihm enthaltenen Elemente das Verhältniss berechnen, nach dem die Elemente im Mineral vereinigt sind; oder mit andern Worten: Aus der quantitativen Zusammensetzung eines Minerals und den Atomgewichten seiner Elemente kann ich seine Formel, und aus der Formel und den Atomgewichten der Elemente die quantitative Zusammensetzung berechnen. Im ersten Fall hat man die bei der quantitativen Analyse erhaltenen Werthe durch die Atomgewichte zu dividiren, im andern Fall hat man das Atomgewicht eines jeden Elements mit der in der Formel auftretenden Verhältnisszahl zu multipliciren, die Summe der Produkte — wenn die procentische Zusammensetzung berechnet werden soll — gleich 100 zu setzen, und jedes der Produkte in demselben Verhältniss zu ändern, d. h. auf 100 zu reduciren. Wegen der nicht ganz zu umgehenden Fehlerquellen, die im Gang der Analyse und den nicht absolut richtigen Atomgewichten liegen, stimmen die bei der Analyse erhaltenen mit den aus der Formel berechneten Werthen nie, oder nur durch Zufall genau überein.

Einige (Rammelsberg's Mineralchemie entnommene) Beispiele werden das Gesagte erläutern:

---

[1] Die jetzt geltenden Atomgewichte siehe oben Seite 3 und 4.

Die Analyse eines Kupferkieses hat ergeben 35·87 % S, 34·40 % Cu, 30·47 % Fe also:

		Atomgew.	Quotient	Formel
S	35·87	32·1	$\frac{35·87}{32·1} = 1·117 = 2·06$	
Cu	34·40	63·3	$\frac{34·40}{63·3} = 0·543 = 1$	$CuFeS_2$
Fe	30·47	56·0	$\frac{30·47}{56·0} = 0·544 = 1$	
	100·74			

Soll aus der Formel des Kupferkieses $CuFeS_2$ dessen Zusammensetzung berechnet werden, so haben wir:

Formel	Produkte des Atomgewichts		Berechnete Zusammensetzung
2S	$= 2 \times 32·1 = 64·2$	$= 64·2 \times \frac{100}{183·5}$	$= 34·987$
1 Cu	$= 1 \times 63·3 = 63·3$	$= 63·3 \times \frac{100}{183·5}$	$= 34·495$
1 Fe	$= 1 \times 56·0 = 56·0$	$= 56·0 \times \frac{100}{183·5}$	$= 30·518$
	183·5	$183·5 \times \frac{100}{183·5}$	100·000

Wenn die Elemente nicht als solche abgeschieden und gewogen werden, so kann man ihren Gewichtsantheil aus dem Gewicht der gewogenen Verbindung, deren Zusammensetzung bekannt sein muss, berechnen und giebt nun die Zusammensetzung entweder (wie oben) durch die berechneten Gewichtsverhältnisse der Elemente, oder durch die Gewichtsverhältnisse von Verbindungen an, indem man nach altem Herkommen[1] die Metalle als Oxyde, die Säuren als Anhydride anführt. So enthält z. B. Orthoklas Silicium, Aluminium, Kalium und Sauerstoff; keins dieser Elemente aber wird für sich gewogen, sondern als Verbindung mit Sauerstoff (mit Ausnahme von Kalium, welches als KCl oder H_2PtCl_6 gewogen, aber als K_2O in Rechnung gesetzt wird) und statt durch die Gewichtsverhältnisse der Elemente giebt man die Zusammensetzung durch die Gewichtsverhältnisse ihrer Sauerstoffverbindungen an; ursprünglich hatte dies noch einen andern Grund, indem man sich früher vorstellte, im Feldspath seien diese Verbindungen als solche enthalten. Um aus derartigen Angaben die Formel zu berechnen, hat man die Werthe für die relativen Gewichtsmengen der betreffenden Verbindungen durch ihr Molekulargewicht, oder genauer durch die Summe der Atomgewichte ihrer Bestandtheile zu dividiren, da das

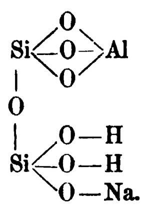
[1] Vergleiche darüber: W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Diese ausgezeichnete Schrift kann den Analytikern nicht genug empfohlen werden.

Molekulargewicht in richtigem Sinn eine andere Bedeutung hat als dieser Ausdruck; die erhaltenen Zahlen geben alsdann an, in welchem Verhältniss jene Verbindungen stehen. So findet man z. B. für Orthoklas:

	Gefundene Zusammensetzg.	Summe der Atomgewichte	Quotient
SiO_2	64·2	60·4	1·06 = 5·89
Al_2O_3	18·4	102·2	0·18 = 1
K_2O	16·9	94·2	0·18 = 1
	Sa. = 99·5		

Das Verhältniss von $SiO_2 : Al_2O_3 : K_2O$ wäre demnach im Orthoklas $= 6 : 1 : 1$ und die Formel wäre hiernach $K_2Al_2Si_6O_{16}$, oder $KAlSi_3O_8$, da die Formel nur das Verhältniss ausdrücken soll, nach welchem die Elemente verbunden sind, und jede derartige Formel durch jede Zahl dividirt oder mit jeder Zahl multiplicirt werden kann, ohne dass dies Verhältniss geändert würde, und da, so lange keine Gründe dagegen sprechen, die Zusammensetzung einer Verbindung durch die einfachste Formel auszudrücken ist.

Eine solche Formel, welche nur die aus der Analyse sich ergebenden Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile ausdrücken soll, heisst empirische Formel, im Gegensatz zur rationellen Formel oder zur Constitutionsformel, welche unsere Anschauung über die Grösse der Moleküle und die Rolle der einzelnen Elemente wiedergeben und zur Strukturformel, welche die Vorstellung ausdrücken soll, die wir uns auf Grund der Werthigkeit der Elemente über die Art und Weise ihrer Bindung und der Lagerung ihrer Atome im Raum zu machen versuchen. So wäre zum Beispiel für Analcim die empirische Formel: $H_2NaAlSi_2O_7$, eine Constitutionsformel wäre schon: $NaAlSi_2O_6.H_2O$, da hierin über die Rolle des Wasserstoffs, der mit Sauerstoff verbunden als Wasser angenommen wird, schon eine bestimmte Aussage gemacht wird. Eine Strukturformel, durch die ich eine Vorstellung über die Bindung der Atome bildlich darstelle, wäre etwa:



Für die Mineralien lassen sich bis jetzt nur in Rücksicht auf gewisse Verhältnisse einigermaassen sicher begründete Constitutionsformeln aufstellen, dagegen können etwa construirte Strukturformeln nichts thatsächlich begründetes aussagen.

Während daher fast alle Mineralogen und Mineralchemiker, wenn auch nur unvollständige, Constitutionsformeln gebrauchen, verurtheilen viele die Anwendung von Strukturformeln, und sie müssen verurtheilt werden, sobald sie mit

dem Anspruch auftreten, thatsächliche Verhältnisse auszudrücken. Wenn dagegen eine Strukturformel nur als ein Bild aufgefasst wird, das wir uns auf Grund bestimmter Annahmen machen und das nur den Zweck haben soll, unserer Anschauung oder unserem Gedächtniss zu Hilfe zu kommen, so ist gegen ihre beschränkte Anwendung nichts zu sagen. Da bei Beurtheilung der Constitution eines Minerals neben den Resultaten der quantitativen Analyse auch die Isomorphie und Dimorphie, die Verwitterung, die künstliche Darstellung und Zersetzung u. s. w. berücksichtigt werden müssen, so werden alle hier in Betracht kommenden Verhältnisse, wie Wassergehalt, Doppelsalze u. s. w. erst in dem letzten Abschnitt behandelt.

Schreibweise der Formel. Die empirische Formel wird in verschiedener Weise geschrieben, indem in der Formel eines Salzes z. B. entweder die Basis oder die Säure vorangestellt wird; also z. B. für Schwerspath $BaSO_4$ oder SO_4Ba. Ohne gewisse Vorzüge der zweiten Schreibweise[1] zu verkennen, geben wir der bisher gebräuchlichen ersten den Vorzug, weil sie in den meisten Hand- und Lehrbüchern der Mineralogie angewandt und auch in dem maassgebenden Werke von W. Ostwald's Allgemeiner Chemie ausschliesslich benutzt wird.

Ausser durch die empirische Formel wird die Zusammensetzung vielfach noch durch die dualistischen Formeln ausgedrückt, weil diese sich dem Gedächtniss häufig besser einprägen. Die Formel des Orthoklases wird so $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$; die für Schwerspath $BaO.SO_3$. Diese Schreibweise gründet sich ursprünglich auf die elektrochemische Theorie von Berzelius, nach welcher die zusammengesetzten Verbindungen aus Atomen und Atomgruppen gebildet sein sollten, die man sich durch elektrische Anziehungskräfte zusammengehalten dachte. In einfachen, aus 2 Elementen bestehenden Verbindungen, wie in Wasser, dachte man sich ein elektropositives mit einem elektronegativen Element vereinigt, und zusammengesetzte Verbindungen, wie Schwerspath oder Feldspath, dachte man sich aus mehreren derartigen Atomgruppen, die mit einander durch schwächere Bindung vereinigt sein sollten, verbunden. Diese Anschauungsweise ist jetzt verlassen, weil die Grundannahmen sich als irrthümlich erwiesen haben, die Schreibweise der Formeln ist aber noch beibehalten. Sollten die Formeln den modernen Anschauungen entsprechen, so müssten sie das Metall und die Säure getrennt enthalten, also $Ba.SO_4$. Die dualistischen Formeln sind daher in dem Sinne, wie sie heute benutzt werden, nur empirische Formeln, in denen die Elemente nicht nach einander aufgeführt, sondern in Gruppen, welche einfachen Verbindungen entsprechen, zusammengefasst werden. Da sie wissenschaftlich keine Berechtigung mehr haben, sollte besser ganz von ihnen abgesehen werden.

[1] Groth hat sie in der dritten Auflage seiner Tabellarischen Uebersicht der Mineralien angenommen.

Zweiter Theil.

Der Aggregatzustand der Mineralien und seine Aenderung[1].

I. Allgemeines über Aenderung des Aggregatzustandes.

Unter Aggregatzustand verstehen wir die Art und Weise, wie die Theilchen eines Stoffes zum Ganzen vereinigt sind. Eine Aenderung in der Art ihrer Vereinigung nennen wir eine Aenderung ihres Aggregatzustandes; sie äussert sich in den Eigenschaften des Stoffes, die sich mit dem Aggregatzustand ändern.

Eine solche Aenderung liegt vor, wenn ein Stoff aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht; die starre Vereinigung der Theilchen wird gelockert, sie folgen leichter der Wirkung der Schwere. Im Gegensatz zur starren Masse, deren Form unverändert bleibt, wenn die Masse sich selbst überlassen ist, nimmt die flüssige, sich selbst überlassen, Kugelgestalt, in einem beliebigen Gefäss aber die des Gefässes an, dessen Raum sie bis zu der durch ihr Volumen gegebenen Grenze erfüllt.

Ebenso ist der Uebergang aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand eine Aenderung des Aggregatzustandes. Die Theilchen des gasförmigen Stoffes sind bestrebt, sich von einander zu entfernen und sie vermögen einen gegebenen geschlossenen Raum vollständig auszufüllen, das Volumen wird durch Druck sehr erheblich geändert, während das des flüssigen oder festen Körpers nur wenig vom Druck beeinflusst wird. Natürlich ist auch der rückläufige Process, der Uebergang eines gasförmigen Stoffes in einen flüssigen oder festen und der eines flüssigen in einen festen eine Aenderung des Aggregatzustandes.

Diese Aenderungen des Aggregatzustandes sind am augenfälligsten und werden häufig als die einzigen genannt. Es können aber auch noch andere, weniger leicht bemerkbare Aenderungen des Aggregatzustandes eintreten. Am klarsten wird dies an gasförmigen Stoffen. Wenn Schwefeldampf mit steigender

[1] Bei der Ausarbeitung dieses Capitels wurden besonders folgende Werke benutzt: W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 1. u. 2. Auflage. Leipzig. W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1890. W. Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. Stuttgart 1893. O. Lehmann, Molekularphysik. Leipzig 1888—1889. R. Lüpke, Grundzüge der wissenschaftl. Elektrochemie. Berlin 1895.

Temperatur leichter wird (vergl. S. 59), so dass man zu der Annahme geführt wird, seine Moleküle bestünden aus 8, 6 und schliesslich aus 2 Atomen, so ist diese Dissociation nichts anderes als eine Aenderung des Aggregatzustandes. Analoge Aenderungen könnten auch in Schmelzflüssen vor sich gehen, Beispiele dafür sind aber kaum bekannt. Dagegen sind an festen Körpern Aenderungen des Aggregatzustandes zu bemerken; sie äussern sich besonders darin, dass sich die physikalischen Eigenschaften bei Temperatur- oder Druckänderung discontinuirlich ändern. Solche Stoffe heissen polymorph oder physikalisch-isomer. Beschränkt man diesen Begriff nicht auf feste Körper allein, so können alle die verschiedenen Aggregatzustände einer Substanz als ihre physikalisch-isomeren Modifikationen bezeichnet werden.

In allen diesen Fällen können die Aenderungen im Aggregatzustand durch Aenderung von Temperatur und Druck herbeigeführt werden, ohne dass eine neue fremde Verbindung hinzuzutreten brauchte. Wird dagegen die Aenderung durch Vermischung mit einem andern Körper hervorgerufen, so nennen wir diesen Vorgang Auflösung, jenen Körper aber das Lösungsmittel und das homogene Gemenge von lösendem und gelösten Stoff eine Lösung. Wird das Lösungsmittel der Lösung wieder entzogen, so scheidet sich entweder der gelöste Stoff wieder aus, oder es scheiden sich Verbindungen aus, die je nur einen Theil der Bestandtheile der ursprünglichen Verbindung und ausserdem noch Bestandtheile des Lösungsmittels enthalten (siehe S. 25). Nur die Auflösung von Körpern, die sich so wie die ersteren verhalten, bezeichnen wir als Lösung im engern Sinn und nur mit solchen haben wir es hier zu thun.

Im flüssigen und gasförmigen Zustande haben die Körper keine eigene Form, bei dem Uebergang in den festen Zustand aber vermögen die meisten eine eigene Form anzunehmen, in deren äusseren Gestalt und innerem Wesen sich neue Gesetze offenbaren, die darauf hinweisen, dass die Theilchen, welche diese festen Körper aufbauen, in ihnen regelmässig gelagert sind; es sind die Krystalle.

Die Erscheinungen, welche die Aenderungen des Aggregatzustandes begleiten, die allgemeinen Gesetze, welche hierbei herrschen, wollen wir in diesem Abschnitt kurz betrachten unter Berücksichtigung von dem, was für uns von Bedeutung ist; nur die polymorphen Körper werden wir erst in einem späteren Theil besprechen.

Da alle die genannten Aenderungen im wesentlichen in einer Aenderung der Energie beruhen, können sie als Aenderungen des Energieinhaltes zusammengefasst werden.

II. Sublimation und Verdampfung.

Sublimiren und Verdampfen. Feste und flüssige Körper, die offen an der Luft liegen, geben Theilchen von sich an diese ab, um so mehr, je

grösser ihr Dampfdruck ist. Körper, von denen unter diesen Verhältnissen eine merkbare Menge entweicht, werden als flüchtig bezeichnet. Die Verflüchtigung wird gesteigert durch Verminderung des Drucks und Erhöhung der Temperatur, verzögert durch Verstärkung des Drucks und Erniedrigung der Temperatur. In einem geschlossenen Raum tritt in der Verdampfung Stillstand (Gleichgewicht zwischen festem oder flüssigem Stoff und Dampf) ein, wenn in ihm der Dampfdruck des Stoffes erreicht ist, die Verdampfung beginnt wieder, wenn der Druck vermindert oder die Temperatur erhöht wird; während flüssiger oder fester Stoff ausgeschieden wird, wenn der Druck verstärkt oder die Temperatur erniedrigt wird. Wenn ein Körper durch Temperaturerniedrigung aus dem dampfförmigen direkt in den festen Zustand übergeht, so sagt man, er sei sublimirt, und eine Umwandlung, welche die Phasen fest-dampfförmig-fest durchläuft, heisst Sublimation. Eine Umwandlung dagegen, welche die Phasen flüssig-dampfförmig-flüssig durchläuft, ist als Verdampfung in engerem Sinne zu bezeichnen; in weiterem Sinne kann jede Verflüchtigung, ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand als Verdampfung bezeichnet werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Vorgängen besteht insofern nicht, als ein Körper, der bei Temperaturänderung und unter einem gewissen Druck nur die Phasen fest-dampfförmig-fest durchläuft, unter stärkerem Druck bei der gleichen Temperaturänderung die Phasen fest-flüssig-dampfförmig-flüssig-fest durchlaufen kann (vergl. Arsen S. 62).

Es ist wohl keinem Zweifel mehr unterworfen, dass bei genügend hoher Temperatur alle Stoffe sich verdampfen lassen, die Verbindungen häufig unter Spaltung in einfachere, oft aber auch ohne eine solche Spaltung. So werden nach Versuchen von H. Moissan die vor dem Löthrohr unschmelzbaren Mineralien Zirkon und Bergkrystall im elektrischen Ofen durch einen Strom von 360 Ampère und 70 Volt in kurzer Zeit zum Schmelzen und Sieden gebracht; es entweichen reichliche Mengen von Dämpfen, die bei der Abkühlung wieder Zirkon oder Kieselsäure absetzen [1]. Nach demselben Forscher lassen sich durch Anwendung von starken Strömen verschiedener Spannung die folgenden Körper verdampfen: Kupfer, Silber, Platin, Aluminium, Zinn, Gold, Mangan, Eisen, Uran, Silicium, Kohle (die dabei in Graphit übergeht), Kalk, Magnesia, phosphorsaure und kieselsaure Magnesia.

Da jeder feste Körper auch bei gewöhnlicher Temperatur einen bestimmten Dampfdruck besitzt, so müsste jeder Körper auch bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Dieser Dampfdruck ist jedoch meist unmerkbar klein und so bleibt auch die Verdampfung unmerkbar gering.

[1] C. r. **116**, 1222—1224. 1893. Auch C. Cramer, Zeitschr. für angewandte Chemie. 1892, 484—486.

An Körpern mit nicht gar zu kleinem Dampfdruck können wir aber doch durch Sublimationsprodukte, die sich aus ihnen bilden, die Verdampfung constatiren. Wenn z. B. Eis dicht unter oder an der Erdoberfläche verdampft und die Luft unmittelbar über dem Eis kühler ist als an der Erdoberfläche, so kann sich ein Theil des Dampfes, dem durch die niedere Temperatur geänderten Dampfdruck entsprechend, condensiren und es bildet sich sublimirtes Eis. In ähnlicher Weise hat sich nach Ansicht von Schrauf[1] ein Theil des Zinnobers von Idria gebildet, indem der primäre Zinnober bei einer weit unter seinem Siedepunkt liegenden Temperatur verdampfte und sich an andern, kühleren Stellen als Anflug wieder verdichtete.

Ob in geologischen Zeiträumen auf diese Weise durch Verdampfung bei einer weit unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur nicht noch andere Mineralien entstanden sein können, ist eine Frage, die nicht ganz ausser Acht gelassen werden darf.

Partielle Verdampfung tritt leicht bei solchen Verbindungen ein, die einen flüchtigen Stoff locker gebunden enthalten, so bei denen, die Krystallwasser (Krystallalkohol, Krystallbenzol u. s. w.) und bei andern, die Ammoniak enthalten. In Folge des Verlustes an diesem Bestandtheil werden die Krystalle trüb und zerfallen oft zu Pulver. Die Umwandlung findet eine Grenze, wenn sich genügend Substanz in einem geschlossenen Raum befindet und der Druck und die Temperatur unverändert bleibt, sie schreitet weiter fort, wenn der Druck vermindert oder die Temperatur erhöht wird, und sie verläuft in entgegengesetztem Sinne, wenn der Druck verstärkt oder die Temperatur erniedrigt wird. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der Dampfdruck nicht für die ganze Verbindung derselbe ist, sondern dass er für die bei gewöhnlicher Temperatur und im freien Zustand leicht flüchtigen Bestandtheile der Verbindungen ein niederer ist, als für den Rest.

Wärmeumsetzung und Siedepunkt. Bei dem Uebergang eines Stoffes aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand wird unter allen Umständen Wärme absorbirt und jener Uebergang wird durch vermehrte Wärmezufuhr beschleunigt. Wird eine Flüssigkeit in einem offenen Gefäss immer stärker erhitzt, so entwickeln sich in ihr nach einiger Zeit Dampfblasen, sie geräth in wallende Bewegung, sie siedet, ihr Dampfdruck ist in diesem Moment dem Atmosphärendruck gleich geworden. Durch fortdauernde Wärmezufuhr wird die Temperatur der Flüssigkeit nun nicht mehr höher, alle zugeführte Wärme wird zur Verdampfung verbraucht. Die Temperatur, bei der die Flüssigkeit im Sieden verharrt, nennt man ihren zu dem vorhandenen Atmosphärendruck gehörenden Siedepunkt; unter normalen Siedepunkt versteht man den, der

[1] Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt **41**, S. 386. 1892.

zum Normaldruck von 760 mm gehört; dieser hat für jede Flüssigkeit einen constanten Werth, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit rein ist. Lösungen haben immer einen geringeren Dampfdruck und daher einen höheren Siedepunkt als das reine Lösungsmittel, ebenso wie ihr Gefrierpunkt tiefer liegt als der des Lösungsmittels. (Raoult'sches Gesetz.)

Während Wasser unter Normaldruck bei 100° siedet, liegt der Siedepunkt einer Kochsalzlösung, die in 100 Gewichtstheilen Wasser 40.7 Gewichtstheile Chlornatrium enthält, bei 108.8°, der einer Lösung von Natronsalpeter, die 222 Theile Salz auf 100 Theile Wasser enthält, bei 120°. Einige weitere Beispiele [1] sind (S = Gewichtstheile Salz, gelöst in 100 Gewichttheilen Wasser):

		Siedetemperatur	S
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	114·8°	87·1
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	109	96
„	„	160	1370
Eisensulfat	$FeSO_4 . 7H_2O$	101·6	174
Kaliumchlorid	KCl	108·5	57·4
Kaliumnitrat	KNO_3	115	338·5
Magnesiumchlorid	$MgCl_2 . 6H_2O$	130	471
Magnesiumsulfat	$MgSO_4 . 7H_2O$	105	262
Natriumborat (Borax)	$Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	101	39
„	„	104	898·5
„	„	104·5	5555·5
„	„	104·6	∞

Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck. Es ist bekannt, dass der Siedepunkt einer Flüssigkeit in hohem Grade vom Druck abhängt, mit vermindertem Druck fällt und mit erhöhtem Druck steigt. Auf hohen Bergen siedet Wasser schon weit unter 100°, in grossen Tiefen würde es erst über 100° sieden. Uns interessirt hier besonders die Frage, wie mag das Wasser in den Tiefen der Erde beschaffen sein? Wir werden diese Frage beantworten können, wenn uns die Temperatur und der Druck bekannt ist, der im Innern herrscht. Die Temperatur der Erde nimmt in den bis jetzt erreichten Tiefen etwa auf je 100 Meter um drei Grad zu; wenn eine ähnliche Temperaturzunahme auch in grösserer Tiefe statt hat, so müsste schon in der verhältnissmässig geringen Tiefe von vielleicht 10 Kilometern eine Temperatur von etwa 300° herrschen. Setzen wir nun voraus, dass das Wasser in jener Tiefe unter dem Druck einer bis an die Oberfläche reichenden Wassersäule, das wäre ein Druck von etwa 1000 Atmosphären, stehe — der Druck einer gleich hohen Gesteinssäule wäre fast dreimal grösser — so wäre die Temperaturzunahme auf je 100 Meter geringer als nöthig wäre, um der Zunahme des Drucks, den eine Wassersäule von 100 Meter erzeugt, in irgend einer Tiefe das Gleichgewicht zu halten, und in keiner Tiefe würde die Temperatur genügen, um mit Ueberwindung

[1] Entnommen den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein. Berlin 1894 (Julius Springer).

des von der überstehenden Wassersäule ausgeübten Drucks das flüssige Wasser in Dampf zu verwandeln. Mit zunehmender Tiefe müsste das Wasser schliesslich glühend werden, vorausgesetzt, dass es nicht durch Ueberschreitung seiner kritischen Temperatur in Gas verwandelt wird, was bei einer bestimmten Temperatur ganz gewiss eintritt.

Kritische Temperatur. In Rücksicht auf die muthmaassliche Beschaffenheit des Wassers bei hoher Temperatur und starkem Druck und das besser bekannte Verhalten der Kohlensäure sind hier die sogen. kritischen Erscheinungen mit wenig Worten zu erwähnen. Die unter den an der Erdoberfläche herrschenden Umständen gasförmige Kohlensäure wird durch starken Druck bei niederer Temperatur flüssig, bei 0° unter einem Druck von 35.4 Atmosphären, bei 13° unter einem Druck von 48.9 Atmosphären und bei 30° unter 73 Atmosphären, bei 31° aber, oder noch höherer Temperatur, kann sie auch durch den stärksten Druck nicht verflüssigt werden. Erwärmt man eine zum Theil mit flüssiger Kohlensäure gefüllte geschlossene Röhre, so verdampft die Flüssigkeit erst allmählich, bei 30.9 aber verschwindet jede Grenze zwischen Flüssigkeit und Gas und die Kohlensäure ist nur noch als Gas vorhanden. Die Temperatur, von der ab ein Stoff auch unter dem grössten Druck nur als Gas zu existiren vermag, nennt man seine kritische Temperatur, den Druck, unter dem zunächst unterhalb der kritischen Temperatur eben Verflüssigung eintritt, kritischen Druck. Oberhalb der kritischen Temperatur hört unter genügend starkem Druck der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit auf; der Stoff ist schwer comprimirbar wie eine Flüssigkeit, er ist aber „luftartig“ wie ein Gas. Ob ein Stoff in diesem Zustand noch für andere Lösungsmittel sein kann, wie eine Flüssigkeit, wissen wir noch nicht.

Einschlüsse von flüssiger Kohlensäure sind in Mineralien, besonders in solchen, die die plutonischen Gesteine bilden, nicht selten. Da diese sich bei einer über 31° liegenden Temperatur gebildet haben, war die Kohlensäure, als sie eingeschlossen wurde, jedenfalls gasförmig. Aus dem Umstand, dass wir sie jetzt als Flüssigkeit finden, können wir schliessen, dass bei der Entstehung des Minerals, in dem sie eingeschlossen ist, ein Druck von mindestens 70 Atmosphären geherrscht haben muss, der durch eine Wassersäule von etwa 700 Metern, oder eine Gesteinssäule von etwa 250 Metern erzielt werden könnte. Da sie aber in der Regel bei einer weit über 31° gelegenen Temperatur eingeschlossen wurde, musste auch der Druck, unter dem dies geschah, viel höher gewesen sein.

Die kritische Temperatur des Wassers liegt nach den Untersuchungen von Cailletet und Colardeau[1] bei 365°, der kritische Druck beträgt 200 Atmo-

[1] Nach H. Landolt und R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 1894.

sphären. Bei einer 365° übersteigenden Temperatur und einem über 200 Atmosphären starken Druck befindet sich demnach das Wasser in überkritischem Zustand und ist luftartig wie ein Gas, aber schwer compressibel wie eine Flüssigkeit. Der Druck in den Erdtiefen, in denen die kritische Temperatur für Wasser erreicht wird, ist aber unzweifelhaft höher als der kritische Druck[1], so dass das Wasser in den grösseren Erdtiefen in gasähnlichem Zustand sich befinden muss. Die Vorstellung, die wir auf diese Weise über den Zustand des Wassers in den Erdtiefen gewinnen, steht der, die man sich früher, ehe man die kritische Temperatur des Wassers kannte, wohl gemacht hatte, diametral gegenüber. So meinte Reyer[2], aus dem Umstand, dass das Erstarren des Wassers durch Druck verzögert wird, dürfe man sich nicht gerade zu der Annahme verleiten lassen, das Wasser müsse in jeder Tiefe flüssig sein, man müsse vielmehr wohl annehmen, es erlange, auf ein geringes Volum zusammengepresst, einen gewissen Grad von Zähigkeit; wir dagegen sind der Ansicht, dass das Wasser in der Tiefe, sobald die Temperatur von 365° erreicht ist, sich in überkritischem Zustand befinde und luftartig sei wie ein Gas; dabei ist nicht ausgeschlossen, dass es unter starkem Druck zugleich einen gewissen Grad von Zähigkeit annehmen kann.

Auch für einige andere, bei vulkanischen Processen auftretende Stoffe sind die kritischen Daten ermittelt; es ist für:

		Krit. Temp.	Krit. Druck
Kohlensäure	CO_2	30·92°	77 Atm.
Chlorwasserstoff	HCl	51·5	96 „
Schwefelwasserstoff	H_2S	100	92 „
Ammoniak	NH_3	130	115 „
Schweflige Säure	SO_2	156	78·9 „
Wasser	H_2O	365	200 „

Ebenso wie für den flüssigen und gasförmigen Zustand, muss wohl auch für den festen und gasförmigen Zustand eines Körpers eine kritische Temperatur existiren in dem Sinne, dass es für Körper, die sich beim Erstarren zusammenziehen, eine Temperatur giebt, oberhalb welcher sie nicht mehr erstarren, sondern sich in einem überkritischen flüssigen oder gasähnlichen Zustand befinden. Denn wie die Verflüssigung gasförmiger Stoffe wird auch, nur in viel geringerem Grade, die Erstarrung der meisten flüssigen Körper durch Druck begünstigt; es liesse sich aber denken, dass es eine hochliegende Temperatur giebt, bei der auch unter dem stärksten Druck ein Körper nicht mehr erstarrt und bei der die Dichte seines gesättigten Dampfes gleich wäre seiner eigenen Dichte. Untersuchungen darüber liegen noch nicht vor[3].

---

[1] Vergl. oben S. 55.
[2] Physik der Eruptionen. S. 120.
[3] Vergl. darüber O. Lehmann, Molekularphysik I, 821; II, 414.

Die kritischen Erscheinungen bieten uns bestimmte Anhaltspunkte in der Discussion der Frage, ob im Erdinnern ein flüssiger Kern anzunehmen sei, oder ob der Kern fest oder gasförmig sei. Ist die Annahme richtig, dass die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunimmt, dass also im Erdinnern eine ausserordentlich hohe Temperatur herrscht (20000—30000 °C.), so ist es in Rücksicht auf die kritischen Erscheinungen wohl als möglich anzunehmen, dass die Massen im Erdinnern nicht fest, sondern zunächst unter der festen Kruste vielleicht flüssig, im Erdkern aber gasförmig und zugleich stark comprimirt seien. Für die an der Oberfläche festen Körper würde im Erdinnern bei steigender Temperatur zuerst der Uebergangspunkt zwischen festem und flüssigem Zustand, weiterhin der kritische Punkt zwischen festem oder flüssigem und gasförmigem Zustand erreicht werden, von wo an der Unterschied zwischen flüssig und gasförmig aufhört. Wenn man ferner die Annahme machte, dass, wie bei dem Wasserdampfe, so auch bei allen andern chemischen Verbindungen, die Dissociation schon bei der verhältnissmässig niedrigen Temperatur von einigen wenigen tausend Graden eintritt, so würde aus dieser Annahme folgen, dass in dem centralen Theile des gasförmigen Erdkernes die verschiedenen chemischen Grundstoffe in isolirtem Zustande neben einander existiren, während sie weiter nach aussen, in dem Dissociationsgebiete, abwechselnd zu chemischen Verbindungen zusammentreten und wieder von einander sich trennen [1].

Abnorme Dampfdichten. Einige Verbindungen, wir nennen Salmiak, Schwefel und Jod, scheinen der Hypothese Avogadros, dass gleiche Volumina aller Gase unter gleichen Bedingungen derT emperatur und des Druckes gleich viel Moleküle enthalten und die Molekulargewichte der Gase sich wie ihre Dampfdichten verhalten, zu widersprechen, indem sie eine andere Dampfdichte besitzen, als nach jener Hypothese zu erwarten ist. Der Grund für ihr abweichendes Verhalten ist jedoch zu ermitteln gewesen und es hat sich herausgestellt, dass sie nur scheinbar von jener Regel abweichen; er liegt entweder in einer Dissociation oder in einer Polymerisation der dampfförmigen Stoffe. So besteht der Dampf von Salmiak zum grössten Theil nicht aus den Molekülen NH_4Cl, sondern aus den Molekülen NH_3 und HCl; seine Dampfdichte ist geringer, als man nach der Regel erwarten sollte, was in jener

[1] A. Ritter, Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Körper. W. A. 5, S. 405—425. 1878. Interessant ist noch eine andere Berechnung Ritters. Stellt man sich vor, ein Schacht, dessen Wände für Wärme undurchdringlich wären, ginge von der Oberfläche bis zum Mittelpunkt der Erde und sei mit atmosphärischer Luft angefüllt, und macht man die Annahme, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz auch bei höheren Drucken und Temperaturen seine Gültigkeit behält, so ergäbe sich, noch unter gewissen andern Voraussetzungen, die am Boden des Schachtes herrschende Temperatur zu 31900 Grad, der ihr entsprechende Druck zu 1296500 Atmosphären, während die Luft am Boden des Schachtes ein specifisches Gewicht von der Grösse 143·5 haben würde.

Spaltung seine Erklärung findet. Die Dampfdichte des Schwefels ändert sich mit der Temperatur; bei steigender Temperatur nimmt sie fortwährend ab und erst bei sehr hoher Temperatur liefert sie constante, auf die Formel S_2 stimmende Werthe. Dies Verhalten lässt sich durch die Annahme erklären, dass bei der Verdampfung von Schwefel zuerst Moleküle der Grösse S_8 entstehen, die sich bei Temperatursteigerung zunächst in S_6 und S_2 spalten; mit steigender Temperatur spalten sich die Moleküle S_6 immer mehr in S_2 und schliesslich bei sehr hoher Temperatur existiren nur Moleküle S_2 [1]. Bei sinkender Temperatur steigt wieder die Dampfdichte, woraus zu schliessen ist, dass die grösseren Moleküle wieder zurückgebildet werden. Ebenso hat man aus der Dampfdichte des Joddampfes anzunehmen, dass er bis zu ungefähr 500° aus Molekülen J_2 besteht, bei höherer Temperatur sich zum Theil in kleinere Moleküle spaltet und bei ungefähr 1500° nur noch aus Atomen J besteht. Die Molekulargrösse der arsenigen Säure entspricht zwischen 500° und 770° der Formel As_4O_6, von 800° ab tritt Dissociation ein und etwa von 1770° ab werden nur noch Moleküle As_2O_3 bestehen [2].

In Consequenz dieser Anschauung würde man weiter annehmen können, dass die Moleküle des flüssigen Schwefels aus mehr als 8 Atomen, und die des festen Schwefels aus noch mehr Atomen bestehen, und dass sich die ver-

[1] H. Biltz dagegen ist der Ansicht, dass der gasförmige Schwefel nur aus Molekülen S_2 bestehe und erklärt die gefundenen höheren Werthe der Dampfdichte durch die Annahme, „dass der Dampf noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen ist, sich also den für ein normales Gas gültigen Gesetzen — dem Boyle-Mariotte'schen und dem Gay-Lussac'schen Gesetze — nicht unterordnet. Ein derartiger Zustand lässt sich leicht verstehen, wenn man sich der Annahme anschliesst, dass die mittlere Entfernung der Moleküle noch nicht so gross geworden ist, dass der krumme Theil ihrer Bahn gegen den geradlinigen verschwindend klein ist; dann können auch die Gesetze, die die Ausdehnung der Gase regeln, nicht in Kraft treten, da sie auf dieser Voraussetzung beruhen. Da nun ferner die Methode, die Dichte zu berechnen, auf diesem Gesetze beruht, so ist auch ausgeschlossen, dass man unter solchen Umständen eine Dampfdichte, die irgend welche Schlüsse auf eine bestimmte Molekulargrösse folgern liesse, erhalten kann; der Dampf besteht zwar aus Molekülen S_2, aber die Dichtebestimmung lässt diese Molekulargrösse nicht erkennen" (Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 920—947. 1888). Ramsay hält es dem gegenüber nicht für bewiesen, dass der Schwefeldampf nicht als S_6 existire (ebenda **3**, 67. 1889; dagegen Biltz **3**, 228). Nach E. Beckmann ergeben die Dampfdichtebestimmungen für Schwefel ein Molekulargewicht, das grösser ist, als das der früher allgemein angenommenen Formel S_6 entsprechende; die Zahlen kommen der Grösse S_8 sehr nahe (ebenda **5**, 76. 1890). Zu demselben Resultat kam J. Hertz (ebenda **6**, 358); auch nach der Ansicht von W. Ostwald (Grundriss, S. 59) lässt sich aus den von Biltz erhaltenen Resultaten viel eher auf die thatsächliche Existenz von Molekülen Sn schliessen, wo n = 6 oder mehr zu setzen wäre. E. Riecke hält es nach den vorliegenden Untersuchungen für wahrscheinscheinlich, dass bei der Verdampfung des Schwefels unter dem Drucke einer Atmosphäre zuerst Moleküle S_8 sich entwickeln, dass diese sich bei zunehmender Temperatur in S_6 und S_2 spalten und dass im weiteren Verlauf der Dissociation auch die Moleküle S_6 sich in je drei Moleküle S_2 auflösen (Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 430. 1890).

[2] H. Biltz, Sitzungsber. d. K. Preuss. Akad. d. Wissensch. 1895. S. 83.

schiedenen festen Modifikationen, wie die gasförmigen, durch die Zahl der im Molekül enthaltenen Atome unterscheiden. Der Schwefel hätte demnach eine grosse Neigung zur Polymerisation und die verschiedenen Modifikationen unterschieden sich durch den Grad der Polymerisation. Aehnliches würde für die Modifikationen anderer polymorpher Stoffe gelten.

Sublimationsprodukte. Die durch Condensation von Dämpfen entstandenen festen Körper nennt man Sublimationsprodukte; je nach der Natur des Stoffes tritt die Condensation durch einfache Abkühlung oder durch gleichzeitige Abkühlung und Drucksteigerung ein. Bei dem Uebergang in den ursprünglichen festen Zustand wird wieder ebensoviel Wärme frei, als vorher zur Verflüchtigung verbraucht war. Ausser den durch einfache Condensation entstandenen Sublimationsprodukten hat man noch solche zu unterscheiden, die, an sich nicht so leicht flüchtig, durch Wechselzersetzung aus Dämpfen flüchtiger Verbindungen entstanden sind. Wir werden solche bei Besprechung der Nachbildung von Mineralien kennen lernen.

III. Schmelzen und Erstarren.

Übergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand.

Schmelzpunkt. Die meisten bei gewöhnlicher Temperatur und einfachem Atmosphärendruck festen Körper lassen sich durch fortdauernde Wärmezufuhr aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand überführen. Die Temperatur, bei der der Uebergang stattfindet und bei dem die flüssige Modifikation neben der festen zu existiren vermag, nennt man den Schmelzpunkt des betreffenden Körpers.

Körper ohne Schmelzpunkt. Bei einer bestimmten Gruppe von Körpern, den amorphen, findet bei fortdauernder Wärmezufuhr der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ganz allmählich statt, vorausgesetzt, dass sie bei der Erwärmung nicht krystallinisch werden, oder, wie die wasserhaltigen Körper, eine Zersetzung erfahren. Wird z. B. ein Glasstab erwärmt, so wird er bei Rothgluth zähflüssig und biegsam und schliesslich tropfbar flüssig; seine Temperatur nimmt ohne eine Unterbrechung so lange zu, als die Wärmezufuhr andauert. Dasselbe beobachtet man an Siegellack, das sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn z. B. eine Siegellackstange längere Zeit auf einer Schneide liegt, seine Form verändert und sich biegt. Bei solchen amorphen Körpern existirt daher keine Grenze zwischen festem und flüssigem Zustand[1]; sie können als Flüssigkeiten aufgefasst werden, deren innere Reibung bei gewöhnlicher Temperatur sehr gross ist und durch Temperaturerhöhung allmählich geringer wird.

[1] Gilt dieses nur für amorphe Gemenge (feste Lösungen) oder auch für amorphe Verbindungen?

Körper mit einfachem Schmelzpunkt. Wesentlich anders als amorphe Körper verhalten sich krystallisirte, wenn ihnen fortdauernd Wärme zugeführt wird. Zunächst nimmt ihre Temperatur fortdauernd zu, ihre Festigkeit bleibt in der Regel unverändert. Plötzlich wird die Substanz an irgend einer Stelle flüssig und von diesem Augenblick an nimmt ihre Temperatur trotz fortdauernder Wärmezufuhr so lange nicht mehr zu, als noch feste Theilchen vorhanden sind; alle zugeführte Wärme wird verbraucht, um den Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand überzuführen. Erst wenn der letzte Rest flüssig geworden ist, nimmt bei fortdauernder Wärmezufuhr die Temperatur der geschmolzenen Masse wieder zu. Der Schmelzpunkt ist für eine bestimmte krystallisirte Substanz bei demselben Atmosphärendruck immer derselbe, es ist eine charakteristische Eigenschaft, die deswegen vielfach zur Identificirung besonders von Kohlenstoffverbindungen, deren Schmelzpunkt meist nicht hoch liegt, benutzt wird. Vorausgesetzt aber wird hierbei, dass die Verbindung chemisch rein sei, da der Schmelzpunkt durch Beimischungen herabgedrückt wird (siehe Seite 68).

Für die meisten Mineralien liegt der Schmelzpunkt so hoch, dass er nur ungenau oder gar nicht zahlenmässig bestimmt werden kann. Man hat, wie wir schon an anderer Stelle (Seite 22) gesehen haben, allerhand Methoden ersonnen, um wenigstens zu einer annähernden Bestimmung zu gelangen; einige weitere Erfolge sind hierin von A. Schertel[1] erzielt worden. Er benutzte die von Prinsep schon im Jahre 1827 eingeführten Gold-Platinlegierungen, deren Schmelzpunkt vorher in einem besonders construirten Apparat mit Hülfe von Porzellan-Luftthermometern bestimmt war und bestimmte so besonders die Schmelzpunkte der Mineralien, die die Glieder 3—6 in der Kobell'schen Schmelzbarkeitsskala (vergl. oben S. 22) bilden. Es schmolz:

Almandin (v. K. Nr. 3) zwischen	1130 u. 1160°
Gemeine Hornblende von Marienberg i. Sachsen bei	1130
Basaltische Hornblende von Luckow bei Teplitz bei	1166
Amphibol aus dem Zillerthal (v. K. Nr. 4) zwischen	1385 u. 1413
Orthoklas vom St. Gotthard (v. K. Nr. 5) zwischen	1400 u. 1420
Bronzit von Kupferberg i. Böhmen (v. K. Nr. 6) zwischen	1420 u. 1436

Am häufigsten ist wohl aus naheliegenden praktischen Gründen der Schmelzpunkt der gediegenen Metalle und anderer Elemente bestimmt worden. Es werden dafür folgende Werthe angegeben[2]:

Quecksilber	— 40°	Silber	960°	Platin	1780°
Rhomb. Schwefel	115 [3]	Gold	1040	Iridium	1950
Wismuth	265	Kupfer	1060	Osmium	2500
Antimon	440	Eisen	1600		

---

[1] Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. 1880, Nr. 10, S. 87. N. Jb. 1881, I. S. 67.
[2] Entnommen der theoret. Chemie von W. Nernst.
[3] Von anderen wird 113° angegeben.

In neuerer Zeit haben V. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb[1] mittels eines besonders construirten Platinluftthermometers den Schmelzpunkt für einige Salze bestimmt und die folgenden Werthe[2] erhalten:

NaCl	815°	NaBr	758°	NaJ	661°
KCl	800	KBr	722	KJ	685
$CaCl_2$	806			RbJ	641
$SrCl_2$	832			CsJ	621
$BaCl_2$	922				
Na_2CO_3	849	Na_2SO_4	863		
K_2CO_3	879	K_2SO_4	1078		

Die Silicate, welche die Hauptmasse der Gesteine bilden, schmelzen nach Thoulet[3] bei verhältnissmässig wenig von einander liegenden Temperaturen; der Schmelzpunkt der meisten liegt zwischen dem dritten und fünften Grad der Kobell'schen Skala. Dies stimmt mit den eben mitgetheilten Versuchen von Schertel annähernd überein, nach denen ihr Schmelzpunkt zwischen 1100 und 1400 Grad liegt.

Regelmässigkeiten der Schmelzpunkte zeigen sich manchmal, wenn man einzelne Gruppen herausnimmt und besonders prüft. So ergiebt sich z. B. dass in den Gruppen: KJ, RbJ, CsJ oder $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ oder NaCl, NaBr, NaJ das in chemischer Hinsicht in der Mitte stehende Salz mit grober Annäherung den in der Mitte liegenden Schmelzpunkt zeigt[4], z. B.

KJ	685
RbJ	641
CsJ	621

$$\frac{685 + 621}{2} = 653 \qquad \text{gefunden } 641^{\circ}.$$

Ferner geht aus den oben mitgetheilten Werthen hervor, dass das Jodid eines Metalls leichter schmilzt als dessen Bromid und beide leichter als das Chlorid. Dagegen zeigt sich beim Vergleich der Natrium- und Kaliumverbindungen keine Regelmässigkeit. NaCl schmilzt z. B. schwerer als KCl, NaJ aber schmilzt leichter als KJ.

Schmelzbarkeit unter Druck. Manche Mineralien, wie *gediegen Arsen*, *Salmiak* und *Hornquecksilber* lassen sich bei einfachem Atmosphärendruck nicht schmelzen, nicht weil ihr Schmelzpunkt zu hoch läge, sondern weil sie unmittelbar aus dem festen Zustand in den dampfförmigen übergehen. Es liegt dies daran, dass die Verdampfungs- oder Siedetemperatur bei einfachem Atmosphärendruck unter dem Schmelzpunkt liegt; man mag daher diesen Verbindungen noch soviel Wärme zuführen, die Temperatur des Schmelzpunktes wird nicht erreicht, sondern nur die zu dem gerade vorhandenen Atmosphärendruck gehörende Siedetemperatur. Da nun der Schmelzpunkt nur wenig, die Siede-

[1] B. B. **27**, 3129—3134. 1894.
[2] Die Decimalen sind hier fortgelassen.
[3] Bull. min. **3**, 35. 1880.
[4] B. B. **27**, 3142. 1894.

temperatur aber stark von dem Druck abhängt, so tritt bei verändertem Druck eine Verschiebung ein, in dem Sinn, dass bei genügender Druckerhöhung der Siedepunkt jener Verbindungen über ihren Schmelzpunkt zu liegen kommt, so dass sie bei verstärktem Druck schmelzbar sind.

Andere Körper, die durch Temperaturerhöhung bei einfachem Atmosphärendruck eine Zersetzung oder Dissociation erfahren, können gleichfalls nicht ohne weiteres geschmolzen werden, es bedarf vielmehr besonderer Maassregeln, um dies zu erreichen. Dies ist z. B. der Fall beim *kohlensauren Kalk.* Man hat früher [1] die Ansicht gehabt, Marmor könne aus Schmelzfluss entstanden sein, und um diese Ansicht zu prüfen, hat Hall in geschlossenen Röhren Schmelzversuche mit kohlensaurem Kalk angestellt, die später von Bucholz, G. Rose, A. Becker, A. Wichmann und andern wiederholt wurden. Da hierbei beobachtet werden konnte, dass feines Pulver sich zu grösseren Kalkspathkörnern umbildet, so hatte Hall angenommen, das Calciumcarbonat sei thatsächlich geschmolzen. Demgegenüber hat A. Becker [2] nachgewiesen, was auch schon aus den Angaben von G. Rose hervorging, dass die Umwandlung stattfindet, ohne dass der Kalk schmilzt oder auch nur erweicht. Die Erklärung dieses Verhaltens ergiebt sich aus den Versuchen von Debray [3]. Wenn Calciumcarbonat (isländischer Doppelspath) in einem geschlossenen Gefäss erhitzt wird, so entwickelt sich von 450° ab Kohlensäure, und zwar verhält sich der Stoff genau wie eine verdampfende Flüssigkeit (vergl. oben S. 53). Für jede Temperatur giebt es eine bestimmte Dichte oder einen bestimmten Druck der Kohlensäure, bei welchem sie sowohl mit dem Calciumcarbonat, wie mit dem Calciumoxyd im Gleichgewicht bleibt. Wird bei gleich bleibender Temperatur der Druck vermindert, so tritt weitere Dissociation des Calciumcarbonats ein so lange, bis für den neuen Druck das Gleichgewicht sich eingestellt hat. Wird dagegen der Druck verstärkt, so verläuft die Reaction im umgekehrten Sinne, indem soviel Kohlensäure sich mit dem Calciumoxyd vereinigt, dass nun für den höheren Druck Gleichgewicht eintritt. Man kann mithin Calciumcarbonat zersetzen und die entwickelte Kohlensäure durch Aenderung der Temperatur und damit des Druckes vom Calciumoxyd wieder aufnehmen lassen. Dass hierbei thatsächlich Calciumcarbonat regenerirt wird, geht aus einer weiteren Bemerkung hervor, dass, wenn Aetzkalk im Kohlensäurestrom erhitzt wird, er sich durch Aufnahme von Kohlensäure in Calciumcarbonat umwandelt

Wenn dagegen das Calciumcarbonat unter einem Druck erhitzt wird, der stärker ist als der Dampfdruck der Kohlensäure bei hoher Temperatur, so

---

[1] Dass man in neuerer Zeit für gewisse Vorkommnisse darauf zurückgekommen ist, werden wir später sehen.

[2] Ueber die Schmelzbarkeit des kohlensauren Kalkes T. M. M. **7**, 122—145. 1886.

[3] C. r. **64**, 603. 1867. Vergl. auch O. Lehmann, Molek. Physik II, 44.

muss hierdurch die Dissociation eingeschränkt[1], bei genügend starkem Druck müsste sie sogar verhindert werden, und die Substanz muss sich schmelzen lassen. In der That konnte Chatelier[2] zeigen, dass sich dieses so verhält. Er richtete den Versuch so ein, dass das feine Pulver von chemisch reinem Calciumcarbonat in einem Stahlcylinder zwischen zwei Stahlbolzen einem Druck von über 1000 Kilogramm auf einem Quadratcentimeter ausgesetzt war und erhitzte es durch eine eingelagerte glühend gemachte Platinspirale auf über 1000 Grad. Hierbei schmolz das Pulver und erstarrte als körnige, marmorähnliche Masse. Hiernach erscheint es nicht unmöglich, dass sich aus einem Schmelzfluss, der unter genügend starkem Druck erstarrt, auch Calciumcarbonat ausscheiden kann.

Aehnlich wie Marmor werden sich die andern Mineralien verhalten (vergl. oben S. 16), aus denen beim Erhitzen flüchtige Bestandtheile entweichen. Wenn diese schmelzen, sind sie nicht mehr das, was sie vorher waren, sondern ihre Zusammensetzung hat sich geändert. Unter genügend starkem Druck müssten auch diese unzersetzt schmelzbar sein; Untersuchungen darüber liegen aber nicht vor.

Anders wieder verhalten sich Mineralien, bei denen die Dissociation von weiterer Zersetzung begleitet ist. Wird z. B. *Manganspath* so wie Kalkspath in dem Hall'schen Versuch behandelt, so oxydirt sich das entstehende MnO auf Kosten der freiwerdenden CO_2, und es bildet sich Manganoxyd neben Kohlenoxyd, und es erfolgt, da ein Gleichgewichtszustand zwischen MnO und CO_2 nicht eintreten kann, vollständige Zersetzung und keine Regeneration von $MnCO_3$.

Körper mit mehrfachen Schmelzpunkten. Von den verschiedenen Modifikationen dimorpher Substanzen besitzt im allgemeinen jede einen besondern Schmelzpunkt, wenn es auch nicht immer möglich ist, ihn für jede einzelne Modifikation zu bestimmen, da bei dem Erwärmen die eine Modifikation sich oft in die andere umwandelt und daher nur die zuletzt entstehende zum Schmelzen kommt. Dies lässt sich manchmal dadurch vermeiden, dass man den Körper sehr schnell erhitzt. Man hat z. B. gefunden, dass rhombischer Schwefel bei 113°, monokliner bei 120° schmilzt. Erwärmt man nun rhombischen Schwefel nur langsam, so geht er bei 95° in die monokline Modifikation über und diese schmilzt bei 120°; erwärmt man aber sehr schnell, so wird die Umwandlung über-

---

[1] Dies Verhalten ist analog dem, das Kalkspath zeigt, wenn er unter genügend starkem Druck mit Salzsäure behandelt wird. Sobald der Druck der entwickelten Kohlensäure einen bestimmten von der Temperatur abhängigen Grad erreicht hat, hört die weitere Entwicklung von Kohlensäure auf. Beträgt die Temperatur 10—15°, so hört bei einem Druck von 55—60 Atmosphären die Entwicklung von Kohlensäure auf. Cailletet, C. r. **68**, 395. 1869. Pfaff, Allgemeine Geologie, S. 308. N. Jb. 834. 1871.

[2] C. r. **115**, 817. 1892.

sprungen und der Schwefel schmilzt als rhombischer bei 113°. Der sogen. schwarze Schwefel ist im Gegensatz dazu bei Luftabschluss bis zur Glühhitze beständig. Rother Phosphor ist schwerer schmelzbar als gelber. Stearin schmilzt zunächst bei 50°, erstarrt alsbald wieder und die neue Modifikation hat ihren Schmelzpunkt bei 60°[1]. Quarz, schnell erhitzt, schmilzt als solcher, während er bei langsamer Erhitzung erst in den schwerer schmelzbaren Tridymit übergeht.

Befinden sich beim Schmelzversuch zwei Modifikationen einer dimorphen Substanz neben einander, so kann es vorkommen, dass, während die Krystalle der einen schmelzen, die der anderen sich vergrössern, indem an ihnen die geschmolzene Masse wieder fest wird[2]).

Das Schmelzen krystallwasserhaltiger Salze ist nicht als Schmelzen in unserem Sinne aufzufassen, da im allgemeinen keine homogene Schmelzflüssigkeit entsteht. Der Vorgang ist vielmehr eine Umwandlung des Salzes in ein solches mit anderm Wassergehalt, oder in wasserfreies Salz unter Abspaltung von Wasser; ist eins der Salze in Wasser löslich, so tritt als Begleiterscheinung Auflösung ein, bei der das Krystallwasser das Lösungsmittel bildet; es ist hierbei aber nicht nothwendig, dass gleich die ganze Substanz in Lösung geht, vielmehr kommt es vor, dass während des Erwärmens sich Substanz wieder ausscheidet, die einen andern Wassergehalt hat, als die ursprüngliche. So bildet sich bei der Verflüssigung von Glaubersalz $Na_2SO_4.10H_2O$ bei 33° eine Natriumsulfatlösung und daneben das feste, wasserärmere Salz $Na_2SO_4.H_2O$. Das wasserfreie Sulfat schmilzt erst bei 843°. Der Schmelzpunkt von krystallwasserhaltigen Verbindungen, die in Wasser nicht löslich sind, liegt immer niedriger als der einer anologen wasserfreien Verbindung; z. B. sind die Zeolithe leichter schmelzbar, als die Feldspathe, von denen sie sich chemisch wesentlich durch ihren Wassergehalt unterscheiden.

Volumänderung beim Schmelzen. Das Volumen der meisten Körper wird grösser, wenn sie aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, nur bei einigen wird es kleiner; dies ist der Fall bei Eis, Wismuth und Schwefelwismuth; nach einigen Angaben auch bei Eisen, Kupfer und Antimon, jedoch sind die hierüber angestellten Versuche nicht ganz einwandsfrei. Nach den Untersuchungen von H. Kopp ist die Ausdehnung der festen Körper, die zur ersten Gruppe gehören, entfernt vom Schmelzpunkt der Temperatur nahe proportional, in der Nähe desselben nimmt sie dagegen zu und im Moment des Schmelzens findet eine bedeutende Ausdehnung statt; die geschmolzene Flüssigkeit dehnt sich dann wieder nahezu gleichförmig aus.

---

[1] Nach H. Kopp; citirt aus Ostwald, Allg. Chemie I (2. Aufl.), S. 1000.
[2] Ueber die Natur des Schmelzflusses dimorpher Substanz äussert sich O. Lehmann, Molekularphysik I, 688.

Ueber die Volumänderungen der in den vulkanischen Gesteinen auftretenden Mineralien, die uns besonders interessiren, liegen nur wenig Angaben vor. Nach einer älteren Mittheilung von G. Bischof[1] soll die Schmelze krystallinischer Gesteine ein geringeres specifisches Gewicht haben, als das natürliche Gestein; der Uebergang in den Schmelzfluss wäre also mit Volumvergrösserung verbunden. Dasselbe Verhalten wurde neuerdings von C. Barus an Diabas beobachtet. Das Volumen des geschmolzenen Gesteins nahm beim Erkalten ziemlich schnell ab, bei 1112° erfolgte eine plötzliche Volumverminderung, der Erstarrung entsprechend, und darauf weitere geringe Zusammenziehung; das specifische Gewicht des ursprünglichen Gesteins war 3.108, des geschmolzenen 2.717. Hierdurch ist bewiesen, dass die Gesteine beim Erstarren sich zusammenziehen, und es ist wahrscheinlich, dass die Volumänderung auch bei den Mineralien in diesem Sinne verläuft, da dies doch im allgemeinen die Regel ist, und es spricht dafür vor allem die Thatsache, dass das specifische Gewicht der nach dem Schmelzen als amorphe Masse erstarrten Mineralien immer niedriger ist, als das des krystallisirten Minerals (siehe unten S. 71).

Einfluss des Drucks auf den Schmelzpunkt. Während die Schwankungen des gewöhnlichen (einfachen) Atmosphärendrucks den Schmelzpunkt nur wenig beeinflussen, wird dieser durch stark erhöhten Druck erheblich verschoben und zwar wird bei den Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen, durch Drucksteigerung der Schmelzpunkt höher, bei denen aber, die sich beim Schmelzen zusammenziehen (z. B. Eis), wird durch Drucksteigerung der Schmelzpunkt niedriger. Es ist dies ja leicht einzusehen; der Druck wirkt der Ausdehnung entgegen; er wirkt daher verzögernd auf alle Umwandlungen, die von Ausdehnung begleitet sind, und beschleunigend auf die, welche von Contraktion begleitet sind. So wird durch Druck der Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt, das Gefrieren wird verzögert, weil es von Ausdehnung begleitet ist; ebenso wird der Schmelzpunkt des Eises erniedrigt, das Schmelzen des Eises wird beschleunigt, weil es von Contraktion begleitet ist. Theoretisch wird der Schmelzpunkt von Eis um 0.0075° für jede Atmosphäre erniedrigt. W. Thomson hatte dies vorausgesagt und erhielt bei seinen Versuchen sehr angenäherte Werthe z. B. für 16.8 Atm. eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.129° statt 0.126°. Eis kann daher durch Druck verflüssigt werden, auch wenn seine Temperatur unter 0° liegt. Hieraus erklärt sich die Regelation des Eises, das Zusammenfrieren an einander gepresster Eisstücke. Da, wo sie sich berühren, kommt das Eis auch unter 0° durch den Druck zum Schmelzen, in den Zwischenräumen aber, wo kein solcher Druck herrscht, erstarrt wieder das Wasser zu Eis, so lange es nicht die Temperatur von 0° erreicht hat.

[1] N. Jb. 1841. 565.

Umgekehrt wird der Schmelzpunkt durch Druck bei den Körpern erhöht, die beim Schmelzen sich ausdehnen, was bei den meisten Körpern der Fall ist. Amagat[1], der bei seinen Versuchen den Druck bis auf nahezu 1200 Atmosphären steigerte, erzielte hierbei Temperaturunterschiede von fast 40°; so erstarrte Tetrachlormethan unter 210 Atm. bei — 19.5°, unter 620 Atm. bei 0°, unter 900 Atm. bei 10° und unter 1160 Atm. bei 19.5°.

Die Verschiebung des Schmelzpunktes verschiedener Körper erfolgt bei Drucksteigerung ungleichmässig, so dass zwei Körper, die unter einfachem Atmosphärendruck verschiedenen Schmelzpunkt haben, unter einem gewissen Druck gleichen Schmelzpunkt haben können, während bei noch stärkerem Druck der vorher leichter schmelzbare zum schwerer schmelzbaren werden kann und umgekehrt. Bunsen[2] konnte dies durch Versuche mit Walrath und Paraffin experimentell nachweisen; er fand hierbei für:

Walrath	Druck, Atmosph.	1	29	96
	Schmelzpunkt	47·7°	48·3°	49·7°
Paraffin	Druck, Atmosph.	1	85	100
	Schmelzpunkt	46·3°	48·9°	49·9°

Da die gesteinsbildenden Mineralien sich aller Wahrscheinlichkeit nach beim Schmelzen ausdehnen (vergl. oben S. 66), so muss ihr Schmelzpunkt gleichfalls durch Drucksteigerung erhöht werden und die im Erdinnern enormen Druckkräften ausgesetzten Gesteine müssen nach Ansicht von Bunsen[2] je nach dem Wechsel des Drucks ihre Erstarrungstemperatur um hunderte von Graden ändern können:

„Man begreift daher leicht — so führt Bunsen weiter aus — dass Feldspath, Glimmer, Hornblende, Augit, Olivin u. s. w., welche unter einem bestimmten Druck bei einer gewissen Temperatur aus dem silicatischen Lösungsmittel erstarren, unter verändertem Druck bei ganz anderen Temperaturen auskrystallisiren werden. Und wenn die Verrückung des Schmelzpunktes, wie es obige Versuche bereits andeuten, bei verschiedenen Körpern für gleiche Druckdifferenzen eine verschiedene ist, so wird sich unter Umständen selbst die Reihenfolge der Ausscheidungen, ja es werden sich die Ausscheidungen selbst, ihrer chemischen Constitution nach, durch den blossen Druck ändern können.

„Man wird es daher als ausgemacht betrachten dürfen, dass der Druck auf das Festwerden der plutonischen Gebirge und die chemische Constitution der darin auftretenden Gemengtheile einen grossen, vielleicht noch grösseren Einfluss ausgeübt hat, als selbst die Verhältnisse der Abkühlung.“

Im Innern der Erde können demnach aus einer schmelzflüssigen Lösung Mineralien bei einer Temperatur auskrystallisiren, die über ihrem an der Erd-

[1] C. r. 105, 165. 1887 nach W. Ostwald, Allgem. Chemie II, S. 1015.
[2] P. A. 81, 562—567. 1850.

oberfläche zu beobachtenden Schmelzpunkt liegt, weil durch den Druck ihr Schmelzpunkt erhöht wird. Wenn aber die schmelzflüssige Lösung an die Erdoberfläche dringt, wo der Druck geringer ist, können die vorher gebildeten Mineralien nur dann noch bestehen, wenn die Temperatur gleichzeitig mit dem Empordringen unter den Schmelzpunkt jener Mineralien sinkt, andernfalls müssten sie wieder in Lösung gehen. Die so oft zu beobachtende Erscheinung, dass die zuerst ausgeschiedenen Mineralien in einem Lavagestein corrodirt und theilweise aufgelöst erscheinen, mag zum Theil hierauf zurückzuführen sein.

Weitere Beeinflussungen des Schmelzpunktes erfolgen durch Beimengungen. Stellen wir uns den einfachsten Fall vor, dass einem Körper, dessen Schmelzpunkt bekannt ist, ein anderer beigemengt sei, der leichter schmilzt als jener. Bei der Erhitzung wird zuerst dieser schmelzen und nun den Schmelzpunkt des andern beeinflussen und zwar herunterdrücken. Die Verflüssigung dieses zweiten Körpers hängt weniger von seiner Schmelzbarkeit ab, als vielmehr von seiner Löslichkeit in dem verflüssigten ersten Körper, und ändert sich deswegen bei verschiedenen Körpern nicht proportional ihrer Schmelzbarkeit, sondern nach ihrer Löslichkeit in der Schmelze. Ebenso wird schon der Schmelzpunkt erniedrigt, wenn zwei in flüssigem Zustand mischbare Körper sich berühren; wird z. B. trocknes Salz und trockner Schnee gemischt, so schmilzt der Schnee bei einer weit unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Umgekehrt krystallisirt das Eis aus einer Lösung erst bei einer unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur, und ganz allgemein krystallisirt ein Körper bei gleich bleibendem Druck aus einem wässerigflüssigen [1] oder schmelzflüssigen Gemische bei einer Temperatur, die immer unter der seines Schmelzpunktes liegt. Aus diesen Gründen lässt sich die Ausscheidungsfolge von Verbindungen aus einem Schmelzfluss nicht nach ihrer Schmelzbarkeit bestimmen, sondern hängt von den Faktoren ab, die die Löslichkeit eines Körpers in einen andern überhaupt beeinflussen. Bei innigen Gemengen beeinflussen sich die Bestandtheile gegenseitig und ihr gemeinsamer Schmelzpunkt liegt tiefer als der mittlere Schmelzpunkt der Bestandtheile; das bekannteste Beispiel sind die Legierungen, deren Schmelzpunkt tiefer liegt, als der des am leichtesten schmelzbaren Bestandtheils. Dasselbe gilt für innige Salzgemenge; nach Schaffgotsch [2] schmilzt z. B. ein Gemenge von 60 Theilen Kalisalpeter auf 100 Theile Natronsalpeter schon bei 230°, während Kalisalpeter bei 338° und Natronsalpeter bei 313° schmelzen. Das diesen Erscheinungen zu Grunde liegende Gesetz ist dasselbe,

[1] „Wir können den Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Salze und seiner gesättigten wässerigen Lösung so auffassen, dass der Gefrierpunkt des festen Salzes durch die Gegenwart des Wassers bis zu der Temperatur der gesättigten Lösung erniedrigt wurde.“ W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 394.

[2] P. A. 102, 213. 1857.

wie das für Lösungen giltige. Wie der Gefrierpunkt einer Lösung, so wird auch der Erstarrungspunkt einer Schmelze durch gelöste Substanz herabgedrückt.

Im Gegensatz hierzu wird durch isomorphe Beimischung der Schmelzpunkt einer Substanz nicht unter den der am leichtesten schmelzbaren herabgedrückt, sondern er bewegt sich proportional den Gemengantheilen zwischen den beiden Schmelztemperaturen (vergl. unter Isomorphie). Der Schmelzpunkt eines Doppelsalzes dagegen steht zu dem der Componenten in keiner nachweisbaren Beziehung; er kann höher und tiefer, oder auch zwischen denen der Componenten liegen. Während z. B. KNO_3 bei 338°, $AgNO_3$ bei 198° schmelzen, schmilzt ihr Doppelsalz $KAgN_2O_6$ bei 125°.

Da der Schmelzpunkt durch Beimengungen in erheblicher Weise beeinflusst, und zwar heruntergedrückt wird, stehen alle auf die Schmelzbarkeit der Mineralien und auf den Einfluss des Druckes auf die Schmelzbarkeit gegründeten Speculationen über die Starrheit oder Flüssigkeit des Erdinnern schon aus diesem Grunde auf schwachen Füssen; denn die starr machende Wirkung des Druckes wird nicht nur durch die zunehmende Temperatur, sondern auch durch die Beimengungen abgeschwächt, und wenn wir das feurigflüssige Magma der Laven auch nur als Schmelze, nicht als Lösung betrachteten, so könnten wir bis jetzt nicht sagen, ob es in der Tiefe starr oder flüssig wäre.

Die Wärmeumsetzung beim Schmelzen erfolgt bei allen Körpern in demselben Sinn, indem immer Wärme verbraucht, niemals solche frei wird. Ein Theil der Wärme wird verbraucht, um den Körper bis zu seinem Schmelzpunkt zu erwärmen, ein anderer Theil, um den Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand überzuführen. Die hierzu nöthige Wärmemenge ist für jede selbständige chemische Verbindung unter im übrigen gleichen Bedingungen constant, für verschiedene Verbindungen aber, ebenso wie für die verschiedenen Modifikationen einer dimorphen Substanz, verschieden.

Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand.

Bei dem Uebergang aus dem schmelzflüssigen in den festen Zustand treten im allgemeinen dieselben Erscheinungen auf, wie bei dem Uebergang aus dem festen in den schmelzflüssigen Zustand, nur verlaufen sie im entgegengesetzten Sinn. Es wird zunächst Wärme frei und zwar ebensoviel als nöthig war, um den Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand überzuführen, das Volumen wird kleiner, es findet eine Contraktion statt, nur bei Eis, Wismuth und den andern oben genannten Körpern wird es grösser. Durch Drucksteigerung wird die Erstarrung beschleunigt, weil sie von Contraktion begleitet ist, nur in den oben (S. 65) genannten Ausnahmefällen wird sie verzögert, weil sie hier von Ausdehnung begleitet ist. Alles dies ist nach dem Vorhergehenden leicht einzusehen, einer besonderen Be-

sprechung bedarf nur die sogenannte Ueberkaltung und die Beschaffenheit des Erstarrungsproduktes von vielen Mineralien.

Ueberkaltung. *Der Erstarrungspunkt*, die Temperatur, bei der eine Schmelze erstarrt, entspricht im allgemeinen nur dann dem Schmelzpunkt, wenn ein Theilchen des festen Körpers mit der Schmelze in Berührung ist, im andern Fall bleibt die Schmelze oft weit über den Schmelz- und Erstarrungspunkt hinaus flüssig, es tritt, wie man sagt, Ueberkaltung, Unterkühlung oder Ueberschmelzung ein. Dieser Zustand, der oft lange Zeit sich erhalten kann, wird sofort aufgehoben, wenn die Schmelze mit einem Stückchen des festen Körpers berührt wird; alsdann erfolgt Erstarrung, während die Temperatur der Masse steigt, wobei sie bis zu der des Schmelzpunktes, aber natürlich nicht darüber hinaus, ansteigen kann; es erstarrt eben zunächst nur soviel Substanz, als hinreicht, um durch die freiwerdende Wärme die Temperatur wieder bis zu der des Schmelzpunktes zu erhöhen; durch Wärmeabgabe an die Umgebung erstarrt dann allmählich auch ein etwa gebliebener Rest. Die Ueberkaltung einer Schmelze wird durch das Fernhalten jeder Erschütterung erleichtert, auch tritt die Erscheinung im allgemeinen um so leichter ein, je kleiner die Tröpfchen sind und je zäher die Flüssigkeit ist. Das bekannteste Beispiel für Ueberkaltung bietet das Wasser, das bei ruhigem Stehen einige Grad unter den Gefrierpunkt sich abkühlen kann, ohne zu gefrieren, beim Schütteln aber dann sofort zu einer lockeren blättrigen Eismasse anschiesst, wobei die Temperatur bis auf 0° steigt. Während grössere Massen von geschmolzenem Schwefel in der Regel nahe bei ihrem Schmelzpunkt erstarren, können kleine Tröpfchen bis zu gewöhnlicher Temperatur flüssig erhalten werden.

Auch in einer Schmelze von Gold kann Ueberkaltung eintreten. Wird das stark über seinen Schmelzpunkt erhitzte Metall unter Vermeidung aller Erschütterungen abgekühlt, so gelingt es, die Erstarrung bis unter Rothgluth zu verzögern. Erfolgt sie dann, so leuchtet das Metall in Folge der freiwerdenden Wärme plötzlich nochmals auf. Ein geringer Gehalt an Kupfer begünstigt die Ueberkaltung [1].

Wie überhaupt in zähflüssigen Schmelzen tritt Ueberkaltung sehr leicht in zähflüssigen Silicatschmelzen ein. Die Ueberkaltung kann hierbei so weit gehen, dass überhaupt keine Krystallisation erfolgt, sondern die Masse glasig erstarrt, sie wird dann zu einem Gesteinsglas; es kann aber auch während des Abkühlens die Ueberkaltung durch Krystallisation aufgehoben werden, in welchem Fall durch die freiwerdende Wärme die Temperatur der Masse wieder steigt. Das öfters beobachtete Aufglühen erstarrender Lavaströme ist wahrscheinlich auf diesen Vorgang zurückzuführen.

[1] Beobachtung von van Riemsdyk, mitgetheilt von O. Lehmann in Molekularphysik I, 698.

Ein zur Demonstration der Ueberkaltung ausgezeichnetes Beispiel hat Verfasser zufällig an Tolan kennen gelernt. Kleine, auf einem Objektträger vertheilte Körnchen bilden nach dem Schmelzen ohne weiteres überkaltete Tröpfchen; mit einem ausgeglühten Platindraht kann man in ihnen rühren, ohne dass Erstarrung einträte. Bringt man aber den Draht vorher mit einem Tolankrystall in Berührung und dann in den Tropfen, so erstarrt dieser sofort.

Die Natur des Erstarrungsproduktes ist oft eine andere, als die des Ausgangsproduktes, indem jenes oft amorph ist, während dieses krystallinisch war, oder indem es aus verschiedenen krystallisirten Verbindungen besteht, während dieses eine einfache Verbindung war, oder indem es, bei dimorphen Substanzen, eine andere Modifikation darstellt, als ursprünglich vorlag. Beispiele für diesen letzten Fall werden wir bei Besprechung der Dimorphie kennen lernen; Beispiele für den ersten Fall sind Quarz, Orthoklas, Albit, Analcim. Auch solche, die krystallinisch erstarren können, erstarren amorph, wenn die Schmelze schnell gekühlt wird; das specifische Gewicht des Glases ist dann immer geringer, als das der krystallisirten Substanz. Einige, der chemischen Geologie von J. Roth (II, 52) entnommene Beispiele sind[1]:

	Specifisches Gewicht des Krystalls	Specifisches Gewicht des Glases	
Quarz	2·663	2·228	Deville
Adular	2·561	2·351	Derselbe
Sanidin	2·597	2·401	Abich
Orthoklas	2·588	2·307	Thoulet
Albit (Periklin)	2·604	2·041[2]	Rammelsberg
Oligoklas	2·606	2·362[2]	Thoulet
Labradorit	2·689	2·525	Deville
Augit	3·267	2·803	Derselbe
Hornblende	3·216	2·826	Derselbe
Olivin	3·381	2·857	Derselbe
Almandin	3·784	3·051	Thoulet
Grossular	3·63	2·95	Magnus
Beryll	2·655	2·41	Williams
Smaragd	2·695	2·40	Derselbe
Petalit	2·45	2·334	Rammelsberg
Spodumen	3·133	2·429	Derselbe

Besonders interessant und vielleicht geeignet, auf die Constitution der betreffenden Mineralien ein Licht zu werfen, ist der zweite Fall, für den wir Beispiele durch Versuche von Dölter, Hussak, Bourgeois und andern kennen gelernt haben. Hiernach spalten sich manche Mineralien beim Erstarren aus ihrer Schmelze in mehrere Verbindungen, die nach ihrem mikroskopisch-optischen oder chemischen Verhalten bestimmt wurden.

Nach den Beobachtungen von C. Dölter und E. Hussak[3] verhalten sich die verschiedenen Granatvarietäten und Vesuvian folgendermaassen:

Melanit von Frascati zerfällt in ein Mejonitmineral und Anorthit nebst etwas Eisenglanz, und in zweiaxige, als Kalkeisenolivin gedeutete Krystalle.

---

[1] Siehe auch F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie I, 680. 1893.
[2] Feinblasige, weisse Masse. [3] N. Jb. 1884, I. 158.

Grossular vom Wilui zerfällt in Mejonit, sehr wenig Anorthit, und in melilithähnliche Krystalle.

Pyrop von Krimlitz ergiebt neben Anorthit hauptsächlich lang leistenförmige, als Melilith bestimmte Krystalle und Pleonast.

Almandin aus dem Zillerthal zerfällt in hexagonale, als Kalknephelin gedeutete Krystalle, in melilithähnliche Krystalle und Pleonast.

Ein manganhaltiger Vesuvian von Rymphischwäng ergiebt Mejonit, nicht sicher bestimmbare, als Melilith gedeutete Krystalle und Hausmannit oder Spinell (?), überhaupt giebt Vesuvian im wesentlichen dieselben Umschmelzungsprodukte wie Granat.

Aus einer Schmelze von Prehnit scheidet sich nach C. Dölter[1] Anorthit ab und ausserdem säulenförmige Krystalle, die mit dem Umschmelzungsprodukt von Wollastonit übereinstimmen. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$H_2Ca_2Al_2Si_3O_{12} = CaAl_2Si_2O_8 + CaSiO_3 + H_2O.$$

In ähnlicher Weise zerfällt Epidot in Anorthit und Kalkaugit[2].

Amphibol erstarrt nach dem Umschmelzen im allgemeinen als Pyroxen, und zwar rhombischer Amphibol (Anthophyllit) als rhombischer Pyroxen, monokliner Amphibol (Hornblende) als monokliner Augit, bisweilen aber auch als Olivin, neben dem dann noch eine andere, in braunen Blättchen krystallisirende Substanz sich ausscheidet[3].

Serpentin spaltet sich nach Daubrée beim Glühen unter Austritt von Wasser in Olivin und Enstatit, eine Beobachtung, die kürzlich von Clarke und Schneider[4] bestätigt werden konnte.

Ripidolith spaltet sich nach Clarke und Schneider[4] durch neunstündiges Erhitzen vor dem Gebläse in einen in HCl löslichen, und einen unlöslichen Theil, letzterer annähernd von der Zusammensetzung des Spinells, $MgAl_2O_4$.

Die Zeolithe[5] verlieren beim Schmelzen ihr Wasser und aus der Schmelze scheidet sich beim Erkalten oft Feldspath oder ein feldspathähnliches Mineral ab, während die übrige Kieselsäure eine amorphe Glasmasse bildet; so giebt Skolezit Anorthit neben amorpher Kieselsäure, der immer natronhaltige Chabasit giebt natronhaltigen Anorthit neben Kieselsäure. Natrolith, der häufig aus Nephelin entsteht, giebt beim Schmelzen Nephelin und Kieselsäure. Heulandit und Desmin liefern ein pyroxenartiges Mineral und Kieselsäure.

[1] N. Jb. 1890, I. 118.
[2] C. Dölter, Allgem. Chemische Mineralogie. S. 183.
[3] A. Becker, Z. g. G. **37**, 10. 1885.
[4] Z. Kr. **18**, 398.
[5] C. Dölter, N. Jb. 1890. I, 118.

Wegen des Wasserverlustes hat das Schmelzprodukt der Zeolithe ein höheres specifisches Gewicht als die Zeolithe selbst.

Wegen dieser Umwandlung können viele Mineralien, die vor dem Schmelzen von Säuren nicht oder kaum angegriffen werden, nach dem Schmelzen oft leicht zersetzt werden.

Erstarrung eines flüssigen Gemisches. Ein flüssiges homogenes Gemisch, dessen Componenten nicht isomorph sind und das nicht als homogene Glasmasse fest wird, wird bei der Erstarrung zu einem inhomogenen Gemenge, in dem die ausgeschiedenen Verbindungen getrennt neben einander liegen.

Von besonderem Interesse ist der Fall, dass aus einem solchen Gemisch nur zwei Verbindungen sich ausscheiden, dieselben, aus denen das Gemisch hergestellt sein mag. Bei gleich bleibendem Druck giebt es für die beiden Componenten ein bestimmtes Mischungsverhältniss, in dem sie bei einer constanten Temperatur gleichzeitig erstarren und in dem das Erstarrungsproduct einen constanten Schmelzpunkt besitzt, wie eine homogene chemische Verbindung; der Schmelzpunkt liegt bei niederer Temperatur als der eines der Componenten. Man nennt eine derartige Mischung nach Guthrie *„eutektische Mischung“*; ist die eine Verbindung Wasser, die andere etwa ein Salz, so pflegt man deren gemeinsames Erstarrungsproduct, das einen constanten Erstarrungspunkt hat, als *„Kryohydrat“* zu bezeichnen (über diese vergl. weiter unten).

Befinden sich beide Substanzen nicht genau in dem der eutektischen Mischung entsprechenden Verhältniss, so krystallisirt zuerst der überschüssige Theil aus, und dann erstarren beide Substanzen gleichzeitig in ihrem bestimmten Verhältniss und bei constanter Temperatur.

In wie weit eutektische Mischungen in den Eruptivgesteinen eine Rolle spielen, wird schwer zu entscheiden sein, da während der Auskrystallisation der Bestandtheile sich der Druck geändert hat und überhaupt durch das Entweichen der flüchtigen und die Gegenwart vieler fester Verbindungen die Löslichkeitsverhältnisse während der Erstarrung andere geworden sind [1].

Sind zwei bei höherer Temperatur zu einer homogenen Mischung vereinigte Schmelzen bei niederer Temperatur nicht in allen Verhältnissen mischbar, so kann mit sinkender Temperatur Uebersättigung eintreten und ein Theil der einen Flüssigkeit sondert sich aus dem Gemische aus.

Für uns haben diese Verhältnisse insofern ein gewisses Interesse, als eine derartige Sonderung manchmal in Eruptivmagmata einzutreten scheint. Während die verschiedenen Silicatschmelzflüsse immer unbeschränkt mischbar sind, scheinen Silicat- mit Sulfidschmelzflüssen nur beschränkt mischbar zu sein und es kommt zu einer Sonderung von Sulfidschmelzen (die z. B. als Magnetkies nach den Silicaten erstarren) innerhalb der Silicatschmelzen.

[1] Vergl. darüber F. Zirkel, Petrographie I, S. 768.

Erklärung des Schmelzens nach O. Lehmann[1]. O. Lehmann geht von der Voraussetzung aus, dass der Bildung von Krystallen unter allen Umständen die Bildung einer übersättigten Lösung vorausgehen müsse; und wenn auch fern von den Krystallen keine Spur von Lösung derselben vorhanden sei, so müsse sich doch dicht an ihrer Oberfläche, in einem Hofe von vielleicht kaum merkbarer Dicke solche vorfinden und zwar im übersättigten Zustande. Diese Annahme führte dann zu dem weiteren Schluss, dass überall da, wo ein krystallinischer Niederschlag sich bildet, die betreffende Substanz (z. B. ein Doppelsalz, eine Verbindung mit Krystallwasser, eine physikalisch-isomere Modifikation) sich in der Flüssigkeit bereits gelöst befinde und nicht erst im Momente der Ausscheidung entstehe. Da nun beim Erstarren einer geschmolzenen Substanz meist Krystallisation stattfindet, so nimmt Lehmann an, dass die feste Substanz in ihrem Schmelzfluss löslich sei. Dies sei aber nur dann möglich, wenn die feste Substanz von der flüssigen (chemisch) verschieden, eine physikalisch isomere Modifikation sei.

Lehmann nimmt also an, eine geschmolzene Substanz sei eine physikalisch isomere Modifikation der festen Substanz. Der Vorgang des Schmelzens wäre als Uebergang der festen Modifikation in die flüssige zu betrachten; in der Nähe der Schmelztemperatur bestünde die Schmelze aus der flüssigen Modifikation, die mehr oder weniger von der festen Modifikation gelöst enthalte, mit steigender Temperatur nähme die Menge des in der Schmelze gelösten festen Körpers ab und schliesslich bestünde die Schmelze nur aus der flüssigen Modifikation. Mit abnehmender Temperatur dagegen nehme der Gehalt des Schmelzflusses an fester Modifikation zu, es bilde sich eine übersättigte Lösung der festen Modifikation in der flüssigen und schliesslich scheide sich diese krystallinisch aus. Eine amorph erstarrte Schmelze wäre hiernach eine übersättigte feste Lösung der festen Modifikation der Substanz in der flüssigen, welch letztere nur durch die Cohäsion verhindert werde, in die feste Modifikation überzugehen.

Um diese Auffassung durch ein Beispiel zu erläutern, führt O. Lehmann das Verhalten von Wasser und Eis an. Wasser nimmt bis zu $+4^{\circ}$ an Schwere zu, dann wieder ab und Eis ist leichter als Wasser. Das Wasser würde nach dieser Annahme zwischen 0 und 4° von der festen Modifikation, dem Eis, etwas gelöst enthalten, erst von 4° ab wäre die flüssige Modifikation frei von der festen.

IV. Lösungen.

Lösungen sind homogene Gemenge, die durch mechanische Mittel nicht in ihre Bestandtheile getrennt werden können. Uns interessiren hier besonders solche Lösungen, bei denen als Lösungsmittel eine Flüssigkeit, namentlich Wasser, auftritt, und der zu lösende Körper ein fester Stoff, namentlich ein Salz ist. Daneben sind für uns von einiger Wichtigkeit Lösungen von Gasen in Flüssigkeit und die von van't Hoff als feste Lösungen bezeichneten Gemenge fester Körper.

1. Lösung von Gasen in Flüssigkeit.

Im allgemeinen vermag jede Flüssigkeit Gas in sich aufzunehmen, die eine mehr, die andere weniger; im übrigen hängt die Löslichkeit eines bestimmten Gases in einer gegebenen Flüssigkeit von der Temperatur und dem Druck ab. Höhere Temperatur vermindert, stärkerer Druck erhöht die Löslichkeit und umgekehrt; es gilt hier das Henry'sche Gesetz, wonach die von einer gegebenen Flüssigkeitsmenge absorbirte oder gelöste Gasmenge dem Druck des

[1] Molekularphysik I, 682; II, 441. Zeitschr. Kryst. 1, 104. 1877.

Gases proportional ist. Vorausgesetzt ist hierbei, dass das Gas mit der Flüssigkeit keine chemische Verbindung eingeht.

Für uns ist die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten insofern von Wichtigkeit, als das Wasser vieler Quellen und das feurigflüssige Magma der Laven Gase absorbirt enthält.

Was den ersten Fall anbetrifft, so überwiegt, wie wir schon an anderer Stelle gesehen haben, die Wirkung des mit der Tiefe zunehmenden Drucks die Wirkung der gleichfalls zunehmenden Temperatur. Das Wasser vermag daher in der Tiefe viel mehr Gas (z. B. CO_2) aufzunehmen, als es bei der gleichen Temperatur an der Oberfläche unter einfachem Atmosphärendruck festzuhalten vermag; mit der Annäherung eines solchen Wassers an die Erdoberfläche beginnt daher das Gas zu entweichen, aus einem für die veränderten Bedingungen nur wenig mit Gas übersättigtem Wasser unter leichtem Perlen, aus einem stark übersättigten Wasser unter stürmischem Aufwallen.

Dasselbe gilt nun offenbar auch für die grösseren Tiefen der Erde, in denen feurigflüssige Lösungen von Lavamagma dauernd oder nur vorübergehend vorhanden sind. Durch den hier herrschenden hohen Druck können grosse Mengen gasförmiger, z. Th. in überkritischem Zustand befindlicher Substanzen in das flüssige Magma eingepresst und mit ihm zu einer homogenen Lösung vereinigt werden. Bei der Annäherung an die Erdoberfläche müssen in Folge der Druckverminderung die Gase entweichen und ganz ebenso wie die Quellen, bald unter ruhigem Fliessen, bald unter stürmischem Sprudeln an die Oberfläche treten, je nach der Menge des absorbirten Gases und je nach dem Druck, unter dem das Gas eingepresst war, brechen die feurigflüssigen Magmen bald in ruhigem Fluss, bald unter den heftigsten Explosionen aus der Tiefe hervor.

Gehen gashaltige Flüssigkeiten in den festen Aggregatzustand über, so trennt sich das Gas von dem festen Stoff und entweicht, wenn es nicht eingeschlossen wird. So schliesst Eis, in der Regel wenigstens, einen Theil des im Wasser gelöst gewesenen Gases ein; Silber, das in geschmolzenem Zustand beträchtliche Mengen von Sauerstoff (in einer Sauerstoffatmosphäre ungefähr das 22fache seines Volumens) zu absorbiren vermag, stösst diesen beim Erstarren wieder aus, wobei das entweichende Gas fort und fort flüssiges und erstarrendes Silber mit sich herauf bringt und in die Luft schleudert, eine Erscheinung, die man als das Spratzen bezeichnet. Wenn Schwefel unter einem Druck von 2—3 Atmosphären bei Gegenwart von Wasserdampf geschmolzen wird, so nimmt er Wasser in sich auf, das beim Erstarren unter einfachem Atmosphärendruck unter Aufwallen wieder ausgestossen wird. Manganhaltiges Gusseisen kann nach den Versuchen von Troost und Hautefeuille[1] im

[1] Ann. de Chim. et de Phys. (5) 7, 155. 1876.

Schmelzfluss erhebliche Mengen von Wasserstoff aufnehmen. Wurde dasselbe längere Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre von Atmosphärendruck belassen und dann plötzlich der Druck vermindert, so zeigte sich lebhaftes Umherschleudern von Metalltröpfchen und Graphitblättchen in Folge des Entweichens der Wasserstoffbläschen, und wurde gleichzeitig die Temperatur erniedrigt, so dass Erstarrung eintrat, so traten dem Spratzen des Silbers analoge Erscheinungen auf.

Geschmolzenes Glas kann unter einem Druck von 200 Atmosphären reichlich Kohlensäure und Sauerstoff absorbiren und auch festhalten, wenn es unter diesem Druck erstarrt. Wird aber derartig mit Gas gesättigtes Glas an freier Luft wieder bis zum Weichwerden erhitzt, so verwandelt es sich in Folge reichlicher Blasenbildung im Innern in Schaum[1]. Dasselbe Verhalten zeigt Obsidian, ein natürliches Gesteinsglas, das mit flüchtigen Substanzen (Wasser und Chloriden, besonders NaCl) zu einer homogenen Masse erstarrt ist; erhitzt man ein solches Stück Obsidian, so entweichen die flüchtigen Substanzen, und es bläht sich hierdurch zu einer bimsteinartigen schaumigen Masse auf.

2. Lösung einer Flüssigkeit in einer andern.

Zwei Flüssigkeiten sind entweder in allen Verhältnissen, oder nur innerhalb gewisser Grenzen mischbar. Im ersten Fall ist ihre Mischungsreihe ununterbrochen, im andern Fall bietet sie eine Lücke dar, die grösser oder kleiner sein kann, im extremsten Fall so gross, dass von einer Mischbarkeit beider kaum mehr die Rede ist. Ein Beispiel für Mischbarkeit in allen Verhältnissen ist Wasser und Alkohol; in beschränktem Grade mischbar ist Wasser und Aether, und zwar löst sich mehr Aether in Wasser (10 %) als Wasser in Aether (3 %); so gut wie gar nicht mischbar ist Wasser und Schwefelkohlenstoff. Der Grad der Mischbarkeit ist niemals absolut constant, sondern wird von der Temperatur stark beeinflusst, so dass zwei bei einer bestimmten Temperatur nur beschränkt mischbare Flüssigkeiten bei einer andern Temperatur unbeschränkt mischbar werden können. (Vergl. auch S. 73).

Bei der Mischung zweier Flüssigkeiten tritt in der Regel Contraktion, seltener Dilatation ein, d. h. das Volumen der Mischung ist in der Regel kleiner, seltner grösser, als die Summe der Volumina ihrer Componenten.

3. Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten.

Allgemeines über Salzlösungen.

Theorie der wässerigen Lösungen. Wenn ein Salz, eine starke Säure oder Base, Verbindungen, deren wässerige Lösungen die Elektricität leiten

[1] Chemical News 44, 3. 1881; vergl. O. Lehmann, Molekularphysik II, 128—132.

und die daher Elektrolyte genannt werden, in viel Wasser gelöst werden, so zeigt ihre Lösung ein anderes physikalisches Verhalten, als eine wässerige Lösung eines indifferenten Stoffes oder eine Lösung jener Verbindungen in einem andern Lösungsmittel als Wasser. Die Lösungen indifferenter organischer Verbindungen (z. B. Zucker) in Wasser zeigen eine Reihe von Eigenschaften, die nur von der Zahl der gelösten Moleküle, nicht aber von deren sonstigen Qualitäten abhängen; äquimolekulare Lösungen von ihnen, die mit gleichen Gewichtsmengen desselben Lösungsmittels hergestellt sind, zeigen gleichen osmotischen Druck, gleiche relative Dampfdrucksverminderung, gleiche Siedepunktserhöhung und gleiche Gefrierpunktserniedrigung. Aus diesem Verhalten erkannte zuerst van't Hoff, dass die Avogadro'sche Regel (siehe S. 58) auch für Lösungen gelte, und seine bald allgemein anerkannte Theorie der Lösungen gipfelt in dem Satz: Die indifferenten Verbindungen üben in ihren Lösungen denselben Druck als osmotischen aus, den sie im gleichen Volumen bei der nämlichen Temperatur in Gasgestalt zeigen würden. Anders aber als die Lösungen indifferenter Stoffe verhalten sch die Salzlösungen, überhaupt die Lösungen der Elektrolyte. Die Verschiedenheit zeigt sich namentlich in den Erscheinungen des osmotischen Drucks, der Gefrierpunktserniedrigung, der Dampfdruckverminderung und andern, auf die wir hier nicht eingehen können; die Lösungen verhalten sich so, als ob sie mehr Moleküle enthielten, als der Concentration entsprechen würde. Um dies abweichende Verhalten zu erklären, hat Arrhenius (1887) eine Hypothese aufgestellt, die fast allgemein als brauchbar anerkannt ist. Er nimmt an, dass in den Lösungen der Elektrolyte diese Verbindungen nur zum Theil als solche enthalten, zum grösseren oder kleineren Theil aber, je nach der Natur des Stoffes und der Verdünnung der Lösung, dissociirt, in ihre Ionen gespalten seien. Eine Lösung von Chlorkalium z. B. enthält hiernach nicht die Moleküle KCl, sondern die Ionen K und Cl. Die Ionen sind aber weder mit den Molekülen K_2 und Cl_2, noch mit den Atomen K und Cl identisch, sondern sehr wesentlich von ihnen verschieden, indem sie mit enormen Mengen von Elektricität geladen sind, die einen mit positiver (K), die andern mit negativer (Cl). Nimmt man ihnen, etwa durch Elektrolyse, die Elektricität, so werden sie mit den freien Elementen identisch und verhalten sich wie diese. Bei der Elektrolyse wandern die mit positiver Elektricität geladenen Ionen, das Metall, ein desselbe vertretendes Radical oder der Wasserstoff, immer zur Kathode und heissen *Kationen*, die andern, der Säurerest, überhaupt der ganze Rest des Moleküls, wandern zu der Anode und heissen *Anionen* Das elementare Ion ist von dem Atom des freien Elementes durch die elektrische Ladung, also durch seinen Energiegehalt unterschieden und könnte daher als eine besondere Art von physikalisch isomerer Modifikationen des Elementes bezeichnet werden.

Die Grösse der Dissociation einer Verbindung hängt im wesentlichen von ihrer Natur ab; wir entnehmen der theoretischen Chemie von W. Nernst S. 402 darüber folgendes:

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Concentrationen gleich stark und zwar sehr weitgehend dissociirt.

2. Elektrolyte, wie Zinksulfat, Kupfersulfat u. a., die ebenfalls durch Dissociation sich in zwei Ionen (Zn, SO_4.Cu, SO_4), jedoch von doppelter elektrischer Ladung spalten, sind bedeutend weniger dissociirt.

3. Complicirter liegen die Verhältnisse bei denjenigen Elektrolyten, die in mehr als zwei Ionen sich spalten; nach dem, was man bisher darüber weiss, findet hier im allgemeinen eine stufenweise Dissociation statt; so zerfällt Schwefelsäure nicht glatt in die SO_4-Gruppe mit doppelter elektrischer negativer Ladung und die beiden Wasserstoffionen mit je einer einfachen positiven Ladung, sondern der Zerfall verläuft nach den beiden Reaktionsgleichungen:

$$\text{I.}\quad H_2SO_4 = \overset{-}{HSO_4} + \overset{+}{H}$$

$$\text{II.}\quad \overset{-}{HSO_4} = \overset{=}{SO_4} + \overset{+}{H}$$

und ähnlich dürfte es bei Stoffen wie $BaCl_2$, K_2CO_3 u. s. w. der Fall sein. Im allgemeinen gilt aber auch hier der Satz: Analog zusammengesetzte Salze sind in äquivalenten Lösungen gleich stark elektrolytisch dissociirt. Allein dieser Satz ist keine Regel von ausnahmsloser Gültigkeit; so sind zwar die Chloride des Calciums, Strontiums, Baryums, Magnesiums, Kupfers nahe gleich, das analog constituirte Chlorid des Cadmiums und des Quecksilbers jedoch viel weniger stark in die Ionen gespalten.

Die Salze sind so in ihren wässerigen Lösungen mehr oder weniger weitgehend dissociirt in die Ionen von Metall und Säurerest; ebenso sind die Säuren dissociirt in Wasserstoff und Säurerest und zwar sind die nach ihrer Reaktionsfähigkeit als stark bezeichneten Säuren mehr dissociirt als die schwachen Säuren. Die Basen sind dissociirt in Metall und Hydroxyl, die „starken“ Basen wieder mehr als die schwachen. Die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung in wässeriger Lösung hängt von ihrem Dissociationsgrade ab, nur die Ionen treten in Reaktion, die nicht dissociirten Verbindungen nicht, die stark dissociirten Säuren sind deshalb die chemisch wirksamsten und absolut trockne, wasserfreie Säuren, wie Chlorwasserstoff, sind nicht reaktionsfähig[1].

Lösungen von mehreren Salzen. Wegen der Dissociation in Ionen ist in einer verdünnten Lösung von zwei oder mehr Salzen, die keine gemeinschaft-

[1] Vergl. darüber besonders W. Ostwald, Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie.

lichen Ionen besitzen, im allgemeinen weder das eine noch das andere der ursprünglichen Salze enthalten. Eine Lösung von Chlorkalium z. B. besteht wesentlich aus den Ionen K und Cl; eine solche von Natriumnitrat aus Ionen Na und NO_3; vermischt man beide, so bleiben die Ionen frei, wie zuvor. Wenn also auch in einer solchen Lösung keins der ursprünglichen Salze enthalten ist, so können die Ionen doch je nach den Umständen durch Abkühlung der Lösung oder Verdunstung des Lösungsmittels wieder zu jenen Salzen zusammentreten, sie können aber auch zu neuen Salzen sich vereinigen; aus einer Lösung von KCl und $NaNO_3$ kann sich NaCl und KNO_3 abscheiden, wovon man bekanntlich Gebrauch macht, um Natronsalpeter in Kalisalpeter zu verwandeln. Ein Gemenge der Lösungen von Kochsalz und Magnesiumsulfat lässt sich wieder in diese Salze trennen, wenn die Lösung in der Wärme, wo das Kochsalz am schwersten löslich ist, eingedampft wird; in der Kälte dagegen scheidet sich Natriumsulfat aus, das dann am schwersten löslich ist, während Chlormagnesium gelöst bleibt. Es ist dies ein Vorgang, der auch in der Natur sich abspielt.

Verdünnte Lösungen treffen wir in der Natur in den Mineralwässern und dem Meerwasser an. In Rücksicht auf unsere jetzigen Vorstellungen über die Natur solcher Lösungen ist es daher im allgemeinen [1] nicht gestattet, wie es vielfach noch geschieht, in den Analysenzusammenstellungen die gelösten Bestandtheile als bestimmte Salze aufzuführen, sondern es ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Bestandtheile, die etwa beim Verdampfen ausfallen, in der Lösung in ihre Ionen dissociirt sind.

Lösungen von Molekülverbindungen. Als weitere Folge dieser Anschauungen über die Dissociation der Salze in verdünnten wässerigen Lösungen ergiebt sich die, dass die sogen. Molekülverbindungen, die Doppelsalze und krystallwasserhaltigen Verbindungen, nicht als solche in verdünnten Lösungen enthalten, sondern dass sie in ihre Ionen dissociirt sind.

So ist die verdünnte Lösung eines Doppelsalzes identisch mit einer Lösung, die die beiden Componenten in dem gleichen Verhältniss gelöst enthält. Verdünnte Lösungen von Salzen, die sich in festem Zustand nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden, sind gleichfalls identisch, wenn sie bei gleicher Verdünnung gleich viel von dem wasserfrei gedachten Salz enthalten.

In concentrirten Lösungen dagegen mögen die Componenten der Doppelsalze wohl schon in Molekularverband treten, während solches bei den wasserhaltigen unbestimmt ist, da aus einer solchen Lösung Salze mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisiren können, je nachdem ein Krystall mit diesem oder

---

[1] In besonderen Fällen, wenn die Lösung lauter Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion, z. B. lauter Chloride, enthält, kann man natürlich ermitteln, in welchem Verhältniss die einzelnen Salze in der Lösung enthalten sind.

jenem Wassergehalt in die übersättigte Lösung gebracht wird; jedoch sprechen manche Erscheinungen dafür, dass solche Salze auch schon in der Lösung mit Wasser verbunden sein können.

Lösungen dimorpher Stoffe. Mit dieser Auffassung steht weiterhin die Thatsache in Uebereinstimmung, dass Lösungen dimorpher Stoffe keinen Unterschied (mit Ausnahme den ihrer Concentration) zeigen, wenn sie aus den verschiedenen Modifikationen dargestellt werden. Aus einer und derselben Lösung kann zwar je nach den Umständen bald die eine, bald die andere Modifikation sich bilden, die verschiedenen Modifikationen aber geben mit demselben Lösungsmittel immer wieder gleiche Lösungen, die sich, wenn sie gesättigt sind, nur durch ihren Gehalt an gelöster Substanz unterscheiden, weil die verschiedenen Modifiatikonen eines dimorphen Stoffes verschiedene Löslichkeit besitzen (vergl. S. 85).

Einfluss verschiedener Temperatur auf die Zusammensetzung einer Lösung. Wird eine homogene und in allen ihren Theilen gleich concentrirte wässerige Salzlösung an verschiedenen Stellen verschiedener Temperatur ausgesetzt, so tritt eine Aenderung ein in dem Sinne, dass der Salzgehalt in den kälteren Theilen allmählich zunimmt und in den wärmeren Theilen entsprechend abnimmt. Durch Versuche mit Salzlösungen in vertikal stehenden Röhren, die in ihren oberen Theilen einer Temperatur von 80°, unten von 20° ausgesetzt werden, konnte Soret nachweissen, dass die Lösung in den kälteren Theilen immer salzreicher wird; sie kann über 20 Procent Salz mehr enthalten als in dem wärmeren Theil, vorausgesetzt, dass der Versuch lange genug (monatelang) im Gang bleibt, denn die Aenderung geht sehr langsam vor sich.

Der Grund für diese Concentrationsänderung liegt darin, dass der osmotische Druck der Lösung nicht mehr in allen ihren Theilen der gleiche, vielmehr in den wärmeren höher ist als in den kühleren; denn der osmotische Druck nimmt proportional der Temperatur und bei allen gelösten Stoffen in dem gleichen Verhältniss zu. Die Salztheilchen werden daher aus den wärmeren Theilen in die kälteren getrieben, es findet eine Diffusion statt, die so lange andauert, bis der osmotische Druck in den verschieden warmen Theilen gleich geworden ist, und die Concentrationen des Salzes verhalten sich schliesslich umgekehrt wie die Temperaturen.

Diese Verhältnisse kommen bei der Erstarrung von Eruptivmagma in Betracht, sobald dieses an verschiedenen Stellen verschiedene Temperatur annimmt und die Erstarrung so langsam verläuft, dass lange Zeit hindurch eine Diffussion der Bestandtheile stattfinden kann[1]).

[1] Vergl. darüber u. a. F. Zirkel, Petrographie I, S. 779. Vogt, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1893. Juliheft.

Einfluss der Schwere auf die Zusammensetzung einer Lösung. So lange eine Lösung in allen ihren Theilen gleiche Temperatur besitzt und ihr an keiner Stelle etwas von dem Lösungsmittel entzogen wird, dürfte die Schwere nicht verändernd auf ihre Homogeneität einwirken[1], ihre Concentration müsste an allen Stellen gleich bleiben. Anders ist es, wenn die Temperatur nicht an allen Stellen die gleiche bleibt (vergl. die vorstehenden Zeilen), oder wenn der Lösung an irgend einer Stelle Lösungsmittel entzogen wird; alsdann entstehen Ungleichmässigkeiten in der Concentration, aber eben nicht durch die Wirkung der Schwere. Tritt dagegen in einer Lösung eine Scheidung ein, sei es, dass sich feste Theilchen absondern, oder sich Flüssigkeiten scheiden, die nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, so übt die Schwere auf die getrennten Partien eine verschieden starke Wirkung aus und die Schwere kann zu einer weiteren Sonderung beitragen.

Wenn man daher die verschiedene Zusammensetzung, die manchmal Eruptivgesteine aufweisen, oder gar die vermuthliche Anhäufung von schweren Metallen im Erdinnern, durch die Annahme erklären will, in dem flüssigen Magma sei durch die Wirkung der Schwere eine Scheidung von leichteren und schwereren Verbindungen eingetreten, so ist dies wohl nur in dem angedeuteten Sinne zu verstehen.

Analogie zwischen Auflösung und Verdampfung. Nach dem Vorgang von van't Hoff ist unter anderm von W. Nernst[2] darauf hingewiesen worden, dass die Auflösung eines festen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel ein Vorgang ist, der mit der Verdampfung die allergrösste Aehnlichkeit besitzt. Wenn ein fester oder flüssiger Körper verdampft, so werden seine Moleküle durch eine Expansivkraft, die Dampftension, in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen, nämlich unter den Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes. Ganz ebenso liegt aber die Sache auch, wenn ein fester Körper in Lösung geht; auch in diesem Fall werden seine Moleküle durch eine gewisse Expansivkraft, die von Nernst als Lösungstension bezeichnet wird, in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen bestimmten Druck gelangen, nämlich den osmotischen Druck der gesättigten Lösung. In beiden Fällen findet der Vorgang sein Ende, wenn der Expansionskraft des verdampfenden oder sich lösenden Stoffes durch den Gasdruck der verflüchtigten oder durch den osmotischen Druck der gelösten Moleküle das Gleichgewicht gehalten wird. Eine weitere Analogie liegt in der Dissociation der Dämpfe von manchen Verbindungen, wodurch die abnormen Dampfdichten hervorgerufen werden, und in der Disso-

[1] Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik I, 483.
[2] W. Nernst, Theoretische Chemie S. 131, 382. Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 150. 1889.

ciation der Elektrolyte in wässerigen Lösungen, wodurch abnormer osmotischer Druck hervorgerufen wird. Jedoch besteht hier der Unterschied, dass im letzteren Fall die Dissociationsprodukte elektrisch geladen, im ersteren aber unelektrisch sind; auch sind die Spaltungsprodukte oft in ihrer Zusammensetzung verschieden, so zerfällt in Wasser gelöster Salmiak in die positiven Ionen NH_4 und die negativen Cl, dampfförmiger Salmiak dagegen zerfällt in NH_3 und HCl.

Erscheinungen bei der Auflösung von Krystallen.

Lösungshof. Wenn ein Krystall in einem Lösungsmittel gelöst wird, so bildet sich um ihn ein Hof, der Lösungshof, in dem mehr von dem gelösten Körper enthalten ist, als in den andern Theilen des Lösungsmittels. Durch Diffusion gleicht sich dies allmählich aus und schliesslich enthalten gleiche Mengen des Lösungsmittels an jeder Stelle nahezu gleiche Mengen des gelösten Körpers.

Lösungsgeschwindigkeit. Nach der Gewichtsmenge eines Körpers, die von der Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit abgelöst wird, vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel fortwährend erneuert wird, bestimmt man seine Lösungsgeschwindigkeit; sie hat im allgemeinen für verschiedene Verbindungen (und für verschiedene Modifikationen derselben Verbindung) verschiedenen Werth, und wenn eine Verbindung mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt, so hat sie für jedes einzelne Salz einen andern Werth. Anhydrit erfordert z. B. 3—4 mal längere Zeit als Gyps zur Lösung derselben Quantität von Calciumsulfat. Von Aragonit wird durch verdünnte Salzsäure in einer gewissen Zeit mehr gelöst als von Kalkspath in derselben Zeit (G. Rose). Da ferner Krystalle in verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschiedene Eigenschaften besitzen, so ist auch ihre Lösungsgeschwindigkeit in demselben Lösungsmittel nach krystallographisch verschiedenen Richtungen verschieden, nach gleichen Richtungen gleich; verschiedene Lösungsmittel haben im allgemeinen auch verschiedene Wirkung. So löst sich von Kalkspath in 15 procentiger Salzsäure in derselben Zeit und auf gleiche Oberfläche bezogen etwa viermal so viel an der Fläche 2R als an der Fläche R, während in $^1/_4$ procentiger Säure der Unterschied viel geringer ist[1]. Nach Untersuchungen von A. Hamberg kommen bei der Aetzung von Kalkspath mit Säuren die verschiedenen Lösungswiderstände in den verschiedenen Richtungen nur dann deutlich zum Vorschein, wenn die Säurelösung so concentrirt ist, dass sie eine beträchtliche Menge in ihre Ionen nicht gespaltene Säuremoleküle enthält. Durch verdünnte Säure, die hauptsächlich nur freie Ionen enthält, wird Kalkspath zwar gelöst, aber

---

[1] A. Hamberg, Z. Kr. **20**, 398. Vergl. u. a auch F. Becke, T. M. M. **11**, 349.

die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit verschwinden mehr und mehr mit der Verdünnung [1].

Lösungsform. Eine Folge der mit der Richtung wechselnden Lösungsgeschwindigkeit ist die, dass ein Krystall, der in einem Lösungsmittel sich befindet, durch theilweise Auflösung eine Form annehmen kann, die er vorher nicht besass und die man seine Lösungsform nennt. Die ebenen Flächen, welche eine Lösungsform begrenzen, sind krystallographisch mögliche Flächen; meist sind die neuen Begrenzungsflächen rauh und oft mehr oder weniger krumm; in verschiedenen Lösungsmitteln kann dieselbe Substanz verschiedene Lösungsformen annehmen, auch die Temperatur und Concentration ist von Einfluss auf die Gestalt der Lösungsform. An Kalkspath tritt als häufigste Lösungsform das Rhomboëder — 2R auf; Kalkspathcylinder, die, parallel der Hauptaxe geschnitten, längere Zeit in verdünnter Salzsäure liegen, werden in rhomboëdrische Formen umgewandelt. Eine Kalkspathkugel geht in concentrirter Salpetersäure in eine hexagonale Doppelpyramide über.

Aetzfiguren. Werden Krystalle von einem Lösungsmittel angegriffen, so entstehen bei der Auflösung auf den Flächen oft regelmässige, vertiefte, seltner erhabene Figuren, sogen. Aetzfiguren, deren Form und Lage auf einer Krystallfläche mit der geometrischen Symmetrie dieser übereinstimmt, im übrigen aber von der Natur, Concentration und Temperatur des Lösungsmittels abhängt, so dass z. B. an Quarz durch Aetzung mit Flusssäure auf den gleichen Flächen andere Aetzfiguren entstehen, als durch Aetzung mit Alkalien. Gute Aetzfiguren kann man oft an Spaltungsstücken von Steinsalz beobachten, die längere Zeit in einem feuchten Raum gelegen haben. Die Würfelflächen sind dann mit zahlreichen Vertiefungen bedeckt, von denen jede eine vierseitige, in die Würfelfläche eingesenkte Pyramide darstellt, deren Schnittkanten mit der Würfelfläche den Würfelkanten parallel gehen, so dass diese Aetzfiguren ihrer Lage nach Pyramidenwürfeln angehören. Die Flächen der Aetzfiguren sind nach F. Becke als Ebenen zu betrachten, deren Normale die Richtungen grössten Widerstandes gegen Auflösung oder chemische Zersetzung sind.

Eine andere Aetzerscheinung ist die, dass Kanten und Ecken am Krystall durch schmale Flächen ersetzt werden, die man als Corrosions- oder Praerosionsflächen bezeichnet. In feuchter Luft können z. B. die Kanten von Steinsalzwürfeln durch die Flächen eines Pyramidenwürfels ersetzt werden, wie schon vor langer Zeit Mohs und Leydolt beobachtet haben. Natürliche Aetzerscheinungen, Aetzfiguren und Praerosionsflächen sind an Mineralien gar nicht selten zu beobachten und ihr Auftreten ist uns immer ein sicherer Beweis, dass die Krystalle eine theilweise Auflösung erfahren haben. Ausser

[1] A. Hamberg, Geol. Fören. i. Stockholm Förhandl. Bd. 12 Nr. 133, 629. 1890. Ueber weitere Abhandlungen vergl. N. Jb. 1896, I, S. 216—222 der Referate.

an leichter löslichen Mineralien, wie Steinsalz, Sylvin, Gyps, Kalkspath und Aragonit, hat man auch an recht widerstandsfähigen, wie Bleiglanz, Schwefelkies, Zinkblende, Flussspath, Quarz, Schwerspath, Adular, Beryll, Topas und anderen Mineralien natürliche Aetzerscheinungen beobachtet.

Auflösung von Doppelsalzen. Eine besondere Erscheinung lässt sich manchmal bei der Auflösung von Doppelsalzen beobachten. Wenn nämlich der eine Component beträchtlich schwerer löslich ist als der andere, so geht zunächst wesentlich nur dieser in Lösung, während sich jener in nächster Nähe des Doppelsalzes ausscheidet, um vielleicht später je nach Temperatur und Concentration des Lösungsmittels auch noch gelöst zu werden. Sehr gut kann man dies an Carnallit beobachten. Bringt man ein Körnchen in einen Tropfen Wasser und beobachtet nun die Auflösung unter dem Mikroskop, so sieht man, wie sich über und um das Körnchen Würfelchen von Chlorkalium bilden, die gewissermaassen aus dem Körnchen herauswachsen; nach einiger Zeit werden auch sie ganz oder theilweise gelöst, um bei Verdunstung des Tropfens sich wieder zu bilden. Auf ähnliche Weise bildet sich in Salzlagern aus Carnallit Sylvin.

Löslichkeit.

Befindet sich ein krystallinischer[1] Stoff mit einer Flüssigkeit, die von ihm zu lösen vermag, bei constanter Temperatur und constantem Druck, auf den es aber weniger ankommt, in Berührung, so tritt nach einiger Zeit zwischen dem festen Körper und der Lösung ein Gleichgewicht ein, bei welchem Zustand das Lösungsmittel nichts mehr von dem Stoff in sich aufzunehmen vermag. Eine solche Lösung nennt man gesättigt; die Menge des in einer bestimmten Gewichtsmenge der gesättigten Lösung enthaltenen festen Körpers giebt uns dessen Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur an; hierbei wird immer vorausgesetzt, dass die Lösung sich mit dem festen Körper, über dessen Löslichkeit Angaben gemacht werden, in Berührung befindet. Ist der betreffende Körper z. B. ein Salz, das mit verschiedenem Krystallwasser krystallisiren kann, so muss den Angaben über dessen Löslichkeit hinzugefügt werden, auf welches Salz sie sich beziehen, da mit dem Wassergehalt die Löslichkeit sich ändert. Ebenso besitzen die verschiedenen Modifikationen dimorpher Körper im allgemeinen verschiedene Löslichkeit, oder ganz allgemein gesagt: Jede selbstständige chemische Verbindung besitzt ihre eigene Löslichkeit.

Löslichkeit wasserhaltiger Salze. Als Beispiel für eine mit dem Wassergehalt wechselnde Löslichkeit sei angeführt, dass Natriumsulfat mit

[1] Frisch gefällte amorphe Substanzen, die in Wasser löslich sind, wie Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, und in Berührung mit Wasser nicht krystallinisch werden, besitzen keine bestimmte Löslichkeit.

7 Molekülen Wasser leichter löslich ist, als das Sulfat mit 10 Molekülen Wasser (vergl. S. 96), und dieses besitzt wieder eine andere Löslichkeit als das Sulfat mit einem Molekül Wasser oder das wasserfreie Salz (vergl. S. 88). Eine für das Salz $Na_2SO_4.10H_2O$ wenig übersättigte Lösung ist ungesättigt für das Salz $Na_2SO_4.7H_2O$; während daher ein Krystall des ersteren Salzes in dieser Lösung fortwächst, wird ein solcher des andern Salzes aufgelöst. Vielfach mag sich eine Verschiedenheit in der Löslichkeit nicht direkt ermitteln lassen, weil das wasserärmere Salz in Berührung mit Wasser in das wasserreichere übergeht und schliesslich zwischen diesem und nicht dem ersteren und der Lösung Gleichgewicht eintritt; in solchen Fällen dauert es längere Zeit, bis das Gleichgewicht eingetreten ist. Die verschiedene Löslichkeit kann man dann erkennen, wenn man eine für das eine Salz gesättigte Lösung herstellt und von dem Salz mit anderm Wassergehalt etwas in diese Lösung einträgt. Es muss dann auch hiervon ein grösserer oder geringerer Theil in Lösung gehen, während von dem andern Salz ein entsprechender Theil wieder ausgeschieden wird.

Löslichkeit dimorpher Körper. Das bekannteste Beispiel für die verschiedene Löslichkeit dimorpher Substanzen ist wohl der Schwefel. Während dessen gewöhnliche rhombische Modifikation in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, lösen sich Schwefelblumen nur zum Theil, der sogen. schwarze Schwefel gar nicht. Sind beide Modifikationen einer dimorphen Substanz in demselben Lösungsmittel löslich, so äussert sich ihre verschiedene Löslichkeit oft darin, dass Krystalle der schwerer löslichen Modifikation etwa vorher entstandene Krystalle der leichter löslichen Modifikation aufzehren, indem sie sich auf deren Kosten vergrössern; oder sie äussert sich auch darin, dass, wenn man eine für die eine Modifikation gesättigte Lösung dargestellt hat, diese noch von der andern Modifikation aufzulösen vermag. Die verschiedenen Modifikationen einer Verbindung verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit ganz analog den durch ihren Wassergehalt unterschiedenen Salzen einer Verbindung.

Ammoniumnitrat, das bei ungefähr 35° aus einer rhombischen in eine andere rhombische, bei 85° in eine rhomboëdrische Modifikation übergeht, lässt diesen Uebergang auch in der Löslichkeitscurve hervortreten. Diese zeigt nach den Untersuchungen von W. Schwarz[1] zwischen 0° und 35° ein regelmässiges Anwachsen der Löslichkeit mit steigender Temperatur. Darauf folgt eine Abnahme derselben von 72·4 % bei 35° bis auf 71·3 % bei 36°. Weiterhin nimmt die Löslichkeit wieder regelmässig zu. Zwischen den Temperaturen 83° und 85° findet eine erheblich stärkere Zunahme derselben von 85·55 % bei 83° bis auf 87·07 % bei 85° statt. Darüber hinaus stellt sich wieder eine regelmässige Zunahme ein, die bis 100° anhält.

[1] W. Schwarz, Beiträge zur Kenntniss der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschrift, Göttingen 1892. S. 42.

Wegen der verschiedenen Löslichkeit der nur durch ihren Wassergehalt unterschiedenen Verbindungen oder der dimorphen Stoffe enthalten ihre bei gleicher Temperatur hergestellten Lösungen verschiedene Mengen wasserfrei gedachter Substanz; nur in dem Fall, dass die Lösungen bei der Umwandlungstemperatur hergestellt sind, d. h. bei der Temperatur, bei der die beiden Salze oder die beiden dimorphen Modifikationen neben einander bestehen können, enthalten die beiden Lösungen zweier durch ihren Wassergehalt unterschiedenen Verbindungen oder zweier Modifikationen eines dimorphen Stoffes gleiche Mengen der wasserfrei gedachten Substanz, d. h. solche Körper besitzen bei der Umwandlungstemperatur gleiche Löslichkeit.

Wärmeumsetzung bei der Auflösung. Wird ein fester Stoff in einer Flüssigkeit aufgelöst, so wird in der Regel Wärme verbraucht, so dass die Temperatur des Lösungsmittels, wenn keine Wärme von aussen zugeführt wird, sinkt, nur in seltenen Fällen wird Wärme frei, so dass die Temperatur des Lösungsmittels steigt. Für die Salze gilt hier die Regel, dass die, welche sich unter Wärmeentwicklung im Wasser lösen, mit Krystallwasser krystallisiren; die krystallwasserfreien Salze lösen sich unter Abkühlung; beim Auskrystallisiren wird bei diesen Wärme frei, bei jenen wird Wärme gebunden. Indessen lösen sich nicht alle krystallwasserhaltigen Salze unter Wärmeentwicklung, sondern dies geschieht nur bei denen, die, wenn die Lösung bei derselben Temperatur, bei der sie hergestellt wurde, verdunstet, mit einem grösseren Wassergehalt als sie vorher hatten, aus der Lösung sich ausscheiden, die andern lösen sich wie krystallwasserfreie Salze unter Wärmebindung. Beim Lösen von 1 Theil Glaubersalz ($Na_2SO_4.10H_2O$) in 5 Theilen Wasser sinkt die Temperatur, wenn sie vorher für Salz und Wasser 12.5° betrug, auf 5.7°; beim Lösen von 85 Theilen Bittersalz in 100 Theilen Wasser sinkt die Temperatur von 11° auf 3° (Rüdorff)[1]. Wasserfreies Kaliumhydroxyd (KOH) löst sich unter starker Wärmeentwicklung, wasserhaltiges ($KOH.2H_2O$) unter Wärmebindung. Dass manche Salze u. s. w., die mit Krystallwasser krystallisiren, unter Wärmeentwicklung sich lösen, kann durch die Annahme erklärt werden, dass sie beim Lösen in ein Salz mit höheren Wassergehalt übergehen; bestimmte Beweise liegen jedoch für diese Annahme nicht vor.

Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Salzen. Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser nimmt in den meisten Fällen mit steigender Temperatur zu, nur in gewissen Fällen nimmt sie ab; dies geschieht z. B. bei solchen Salzen, die sich unter Wärmeentwicklung lösen, die also mit Krystallwasser krystallisiren; krystallwasserhaltige Salze dagegen, die sich unter Wärmebindung lösen, wie die Alaune, besitzen eine mit der Temperatur steigende Löslichkeit.

[1] Vergl. Rammelsberg, Handbuch der krystall.-phys. Chemie I, 397, 415.

Um die Löslichkeitsverhältnisse anschaulich zu machen, stellt man sie nach dem Vorgang von Gay-Lussac graphisch durch Curven dar, indem man die Temperaturgrade als Abscissen von einem Nullpunkt aus nach rechts, die von 100 Theilen Wasser gelösten Mengen des wasserfrei gedachten Salzes als Ordinaten nach oben verzeichnet. Aus solchen Löslichkeitscurven ersieht man ohne weiteres die mit der Temperatur eintretende Aenderung der Löslichkeit. So sind in den Figuren 15—17 [1] die Löslichkeitscurven einiger Chloride, Sulfate und Nitrate dargestellt; in der Regel verlaufen die Curven continuirlich, wodurch eine continuirliche Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur angezeigt wird; ändert sich dagegen ihr Verlauf plötzlich, so lässt dies auf eine Aenderung in der Beschaffenheit des Salzes schliessen, mit dem die Lösung sich in Berührung befindet.

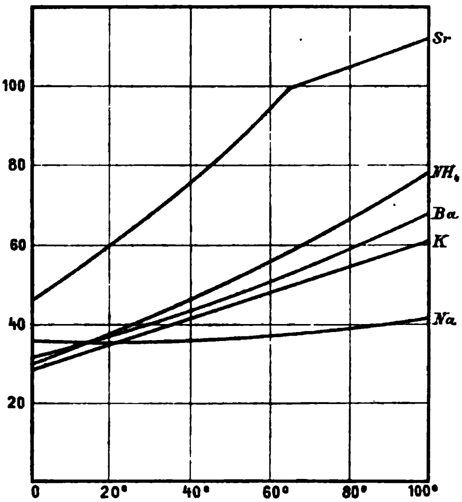


Fig. 15. Löslichkeitscurven der Chloride.

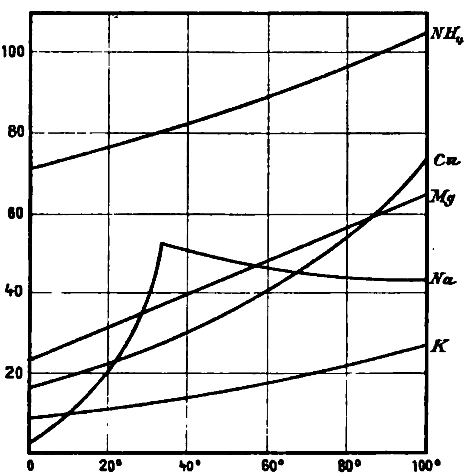


Fig. 16. Löslichkeitscurven der Sulfate

In der Regel beruht die Aenderung wohl darin, dass das Salz bei der betreffenden Temperatur in ein anderes mit anderem Wassergehalt, oder in wasserfreies Salz übergeht, sie kann aber auch darin bestehen, dass das Salz dimorph ist und bei jener Temperatur sich die eine Modifikation in die andere umwandelt; denn da jede selbstständige Verbindung ihre eigene Löslichkeit besitzt, so wird, wenn die eine Verbindung bei einer bestimmten Temperatur plötzlich in die andere übergeht, bei derselben Temperatur plötzlich auch die Löslichkeit sich ändern.

In jeder der Salzgruppen, deren Löslichkeitscurven in den Figuren 15—17 dargestellt sind, befindet sich ein Salz, dessen Curve einen Knick aufweist.

[1] Nach W. Ostwalds Grundriss, S. 151.

Das Chlorid (Fig. 15) und Nitrat (Fig. 17) von Strontium krystallisirt bei niederer Temperatur mit Krystallwasser, bei höherer Temperatur wasserfrei; der Knick in den Löslichkeitscurven zeigt die Temperatur, oberhalb welcher das wasserhaltige Salz im Wasser nicht mehr beständig ist. Dasselbe gilt für das Natriumsulfat (Fig. 16), dessen Löslichkeit bis zu 33° zunimmt, von 33° aufwärts aber wieder abnimmt; bei derselben Temperatur aber schmilzt das Glaubersalz in seinem Krystallwasser unter Abscheidung von dem Salz $Na_2SO_4.H_2O$ [1] (vergl. oben S. 65), von dieser Temperatur ab bezieht sich also die Löslichkeitscurve nicht mehr auf das Salz mit 10 Molekülen Wasser, sondern auf das andere, das daraus entstanden ist.

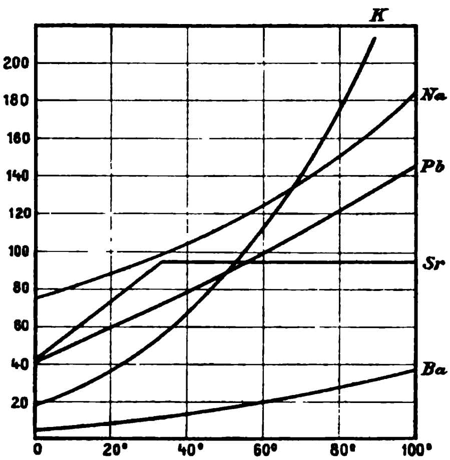


Fig. 17. Löslichkeitscurven der Nitrate.

In kohlensäurehaltigem Wasser, in dem bei niederer Temperatur recht erhebliche Mengen der Carbonate von Calcium, Magnesium u. s. w. löslich sind, nimmt deren Löslichkeit mit steigender Temperatur bei gleichbleibendem Druck ab, wie aus den Versuchen von Engel und Ville [2] hervorgeht, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Druck	Temperatur	Menge des in 1 Liter gelösten Magnesiumcarbonats
751 mm	13·4°	28·45 g
763	19·5	25·79
762	29·3	21·94
764	46·0	15·7
765	70·0	8·1
765	82·0	4·9
765	90·0	2·4
765	100·0	0·0

Beziehungen zwischen Löslichkeit und Schmelzpunkt. Wenn eine verhältnissmässig leicht schmelzbare Substanz, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, in Berührung mit einem Lösungsmittel immer stärker erhitzt wird, so geht natürlich immer mehr Substanz in Lösung, die Lösungscurve ist aber — vorausgesetzt, dass der Zustand des Salzes sich nicht ändert — bis zum Schmelzpunkt continuirlich. Sobald aber der Schmelzpunkt erreicht

[1] Die Angaben über den Wassergehalt dieses Salzes stimmen nicht überein. Ostwald und andere bezeichnen es als wasserfreies Salz, W. Nernst (Theoret. Chemie S. 502) giebt ihm die obige Formel.

[2] Siehe auch S. 90.

wird, tritt entweder unbeschränkte Mischbarkeit von geschmolzenem Salz und Lösungsmittel ein (z. B. bei salpetersaurem Ammoniak, Schmelzpunkt 168°), oder auch nur beschränkte Mischbarkeit; in diesem Fall pflegt die Mischbarkeit mit der Temperatur zu steigen, so dass bei einer mehr oder weniger weit über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur doch noch eine homogene Lösung entstehen kann. Starker Druck begünstigt hierbei noch die Mischbarkeit, indem er die sonst vielleicht eintretende Verdampfung des Lösungsmittels verhindert. Unter diesen Umständen kann ein Stoff mit einer Flüssigkeit eine homogene Lösung bilden, selbst wenn die Flüssigkeit unter anderen Umständen gar nicht als Lösungsmittel bezeichnet werden kann. Hierher gehört das schon erwähnte Verhalten des Schwefels, der, unter einem Druck von 2—3 Atmosphären bei Gegenwart von Wasserdampf geschmolzen, Wasser in sich aufnimmt, so dass eine aus Wasser und Schwefel bestehende Flüssigkeit entsteht; beim Erstarren tritt wieder eine Trennung von Wasser und Schwefel ein, der Schwefel wird fest und das Wasser entweicht.

Volumverhältnisse der Lösungen. In den meisten Fällen ist die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit mit Contraktion verbunden, sodass das Volumen der Lösung kleiner ist, als die Volumina des festen Körpers und des Lösungsmittels zusammengenommen. Bei einer Lösung von Salz in Wasser ist die Stärke der Contraktion einmal von der Natur des Salzes, und dann von der Verdünnung abhängig, so dass sie im allgemeinen um so grösser ist, je mehr von dem Lösungsmittel zur Auflösung der gleichen Substanzmenge benutzt wird; bei einer concentrirten Lösung ist die Contraktion noch gering, sie nimmt aber mit der Verdünnung zu und erreicht erst bei starker Verdünnung ein Maximum, so dass bei weiterer Verdünnung eine weitere Contraktion nicht zu bemerken ist.

Eine Ausnahme von dieser Regel macht Chlorammonium, Chlormagnesium und Weinsäure, deren Auflösung mit Ausdehnung verbunden ist.

Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit. Die Löslichkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit wird von dem Druck in demselben Sinne beeinflusst, wie die Schmelzbarkeit; er wirkt abschwächend auf die Erscheinungen, die von Ausdehnung begleitet sind, und verstärkend auf die, die von Contraktion begleitet sind. Die Löslichkeit eines Salzes wird daher durch Druck zunehmen, wenn die Auflösung mit Contraktion verbunden ist, sie wird dagegen abnehmen, wenn die Auflösung, wie die von Salmiak, mit Ausdehnung verbunden ist (Sorby); in diesem Fall muss aus einer für einfachen Atmosphärendruck gesättigten Lösung bei verstärktem Druck feste Substanz sich ausscheiden, was für Salmiak experimentell bestätigt werden konnte.

Unsere Erfahrungen über die Volumänderungen der Lösungen und den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit beschränken sich fast ganz auf Lösungen

von Salzen in Wasser. Für die Ausbildung unserer Anschauungen auf die Beschaffenheit und das Verhalten der Lösungen im Erdinnern ist daher nur für diese etwas gewonnen.

Die Auflösungsfähigkeit des Wassers wird durch Druck, von den wenigen Ausnahmen abgesehen, vergrössert; so nimmt nach Sorby[1] die Löslichkeit von Kupfersulfat — wenn die Menge des ursprünglich gelösten Salzes gleich 100 gesetzt wird — bei einem Druck von 60 Atmosphären um 1.91 % zu, die von Kaliumsulfat bei einem Druck von 63 Atmosphären um 1.84 %, die von Chlornatrium bei einem Druck von 97 Atmosphären nur um 0.407 % zu. Bei einem Druck von 100 Atmosphären betrüge die Löslichkeitszunahme für Kupfersulfat 3.183 %, für Kaliumsulfat 2.914 % und für Chlornatrium nur 0.419 %; für Salmiak dagegen muss die Löslichkeit bei einem Druck von 100 Atmosphären um 1.25 % abnehmen. Nach Versuchen, die F. Pfaff[2] mit Gyps, Orthoklas und Quarz angestellt hat, zeigen diese Mineralien eine Zunahme der Löslichkeit in Wasser, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Druck längere Zeit mit Wasser in Berührung bleiben. So verlor ein 0.15 g schweres Gypsblättchen, das in einer gesättigten Gypslösung 24 Stunden lang einem Druck von 20 Atmosphären ausgesetzt wurde, noch 7 mg an Gewicht. Feldspath, der drei Tage lang mit Wasser einem Druck von 160 Atmosphären ausgesetzt wurde, verlor gleichfalls an Gewicht, so dass 3436 Theile Wasser nöthig waren, um 1 Theil Feldspath zu lösen. Von Bergkrystall, der 4 Tage lang mit Wasser einem Druck von 290 Atmosphären ausgesetzt wurde, löste sich ein Theil in 4700 Theilen Wasser. Werden die beiden letzten Mineralien in gleicher Weise unter einfachem Atmosphärendruck behandelt, so ist eine Gewichtsabnahme nicht nachzuweisen.

Besonders gross ist die Löslichkeitszunahme der Carbonate in kohlensäurehaltigem Wasser bei steigendem Druck, aber gleich bleibender Temperatur; neuere Versuche darüber haben Engel und Ville mit Magnesiumcarbonat angestellt und folgende Resultate erhalten[3]:

Druck in Atm.	Temperatur	Menge des in 1 Liter gelösten Magnesiumcarbonats
1·0	19·5°	25·79 g
2·1	19·5	33·11
3·2	19·7	37·3
4·7	19·0	43·5
5·6	19·2	46·2
6·2	19·2	48·51
7·5	19·5	51·2
9·0	18·7	56·59

[1] Vergl. W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie I, S. 1045.

[2] Allgem. Geologie. S. 310. 1873. Nach neuen Untersuchungen von G. Spezia (La pressione nell'azione dell' aqua sul quarzo, Acad. reale delle Scienze di Torino 1895—1896) wird Quarz weniger stark gelöst, als Pfaff gefunden hatte; erhöhte Temperatur wirkt viel stärker lösend als erhöhter Druck.

[3] Comptes rendus **93**, 340. 1881; **100**, 444. 1885.

Bei gleich bleibendem Druck bringen schon geringe Temperaturschwankungen eine recht erhebliche Aenderung in der Löslichkeit des Magnesiumcarbonats hervor und zwar in dem Sinne, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur sinkt[1].

Nach Lassaigne lösen von Baryumcarbonat bei 10° und einfachem Atmosphärendruck 10 000 Theile mit Kohlensäure gesättigten Wassers 17.0 Theile $BaCO_3$, nach Bischof 8.35 g gefälltes Baryumcarbonat. Wagner fand dagegen in 10 000 Theilen mit Kohlensäure gesättigten Wassers bei 4—6 Atmosphärendruck 75.6 Theile gefällten Baryumcarbonats gelöst[2].

Ausser durch den Druck wird die Löslichkeit von Salzen in Wasser, wie wir gesehen haben, durch die Temperatur beeinflusst und zwar durch steigende Temperatur meistens erhöht. Dies kommt für die im Erdinnern befindlichen Lösungen in hohem Grade in Betracht, da ja die Temperatur mit der Tiefe zunimmt. Der Druck bewirkt hier ausser einer Löslichkeitserhöhung der festen Stoffe noch das weitere, dass das Wasser eine weit über 100° gehende Temperatur annehmen kann, so dass durch den Verein von starkem Druck und hoher Temperatur Wirkungen erzielt werden, die durch hohen Druck allein nicht erreicht werden. Man hat hiervon vielfach Gebrauch gemacht, um Mineralien nachzubilden und um Löslichkeit nachzuweisen an Substanzen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen für unlöslich gelten. So wird Apophyllit nach dem bekannten Versuch von Wöhler bei 180—190° unter einem Druck von 10—12 Atmosphären aufgelöst, während er bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei einem Druck von 1750 Atmosphären[3], so gut wie gar nicht gelöst wird. Wir müssen daher dem Wasser im Innern der Erde, das unter starkem Druck steht und hohe Temperatur annehmen kann, grosse Auflösungskraft zuschreiben.

Gelangt das Wasser, das für hohen Druck und höhere Temperatur mit einer Substanz gesättigt ist, an eine Stelle im Erdinnern, an der geringerer Druck und niederere Temperatur herrscht, so muss sich ein Theil der gelösten Substanz wieder ausscheiden und es können auf diese Weise, ohne dass Verdunstung einzutreten braucht, lockere oder feinkörnige Gesteine wie Steinsalz, Gypskalkstein, allmählich in feste und grober körnige, deutlich krystallinische Massen umgewandelt werden[4], um so mehr, als die kleineren Theilchen leichter gelöst werden, als die grösseren, die auf Kosten der kleineren wachsen und diese allmählich aufzehren. Es können aber namentlich auch neue Mineralien

[1] Vergl. oben S. 88.
[2] Vergl. J. Roth, Chem. Geol. I, 53.
[3] G. Spezia, La pressione nell'azione dell'aqua sull'apofillite e sul vetro. (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino **30**, 1895. Referat im N. Jb. 1895, II, 242).
[4] Vergl. darüber H. Le Chatelier, Ueber das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck. Zeitschr. f. phys. Chemie **9**, 335. 1892.

aus Lösungen sich abscheiden, lediglich dadurch, dass ihre Lösungen aus der Tiefe in die Höhe steigen.

Ueber die Löslichkeit der Mineralien in den schmelz-flüssigen Lösungen, die als Lavamagma an die Oberfläche treten, und die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck wissen wir nichts auszusagen, da wir mit einem solchen Magma nicht experimentiren können; denn die Schmelze eines durch Hitze wieder verflüssigten Gesteins ist mit dem natürlichen Magma nicht identisch, da sie deren flüchtige Bestandtheile nicht enthält. Angenommen, die Mineralien der Lava lösten sich in dem uns unbekannten Lösungsmittel unter Contraktion[1], so müsste ihre Löslichkeit mit dem Druck zunehmen, im andern Fall, wenn ihre Auflösung in dem Magma mit Ausdehnung verbunden wäre, müsste ihre Löslichkeit mit dem Druck abnehmen[2].

Löslichkeit von mehreren Salzen. Befinden sich mehrere Salze mit Wasser in Berührung, so hängt die Menge der Substanz, die von einem jeden nach eingetretenem Gleichgewicht, wenn Druck und Temperatur unverändert bleiben, in Lösung sich befindet, von der Zusammensetzung dieser Salze ab und steht mit der Dissociation, die die Salze in wässeriger Lösung erfahren, in engstem Zusammenhang. Immer ist die Löslichkeit eines Salzes in der Lösung eines anderen Salzes verschieden von seiner Löslichkeit in reinem Wasser. Nach W. Nernst[3] gelten hier folgende Regeln:

1) Die Löslichkeit eines Salzes sinkt bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion. Von Chlorkalium lösen sich z. B. bei 18.8° in 100 Theilen Wasser 34.3 Theile, von Chlornatrium 36 Theile; aus einem Gemenge von beiden gehen nur 15.7 Theile Chlorkalium und 29.9 Theile Chlornatrium in Lösung. Setzt man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat entweder ein anderes Kaliumsalz, z. B. Chlorkalium, oder ein anderes Chlorat, z. B. Natriumchlorat, am einfachsten in Gestalt einiger Tropfen concentrirter Lösung dieser Stoffe, so beobachtet man nach einigen Augenblicken eine reichliche Ausscheidung von Kaliumchlorat.

---

[1] Aus dem Umstand, dass die meisten Mineralien beim Schmelzen sich ausdehnen, darf man nicht schliessen, dass sie dies auch bei einer Auflösung thun; aus den bisher untersuchten Fällen geht hervor, dass das Verhalten in Bezug auf Contraktion und Ausdehnung beim Schmelzen von Salzen gerade entgegengesetzt ist dem beim Auflösen in Wasser. Wie wir gesehen haben, erfahren die meisten Salze beim Schmelzen eine Ausdehnung, während ihre Auflösung in Wasser mit Contraktion verbunden ist. Indem u. a. Lagorio dies verschiedene Verhalten nicht auseinander hält, vielmehr das Schmelzen der isolirten Mineralien schon als Auflösung bezeichnet und die damit verbundene Ausdehnung auch auf die Auflösung der Silicate im Gesteinsmagma überträgt, kommt er zu einer Erklärung der porphyrischen Struktur (T. M. M. 8, 509), die nicht ohne weiteres als stichhaltig anerkannt werden kann.

[2] Ueber den Einfluss eines wechselnden Drucks auf die Ausbildung der Mineralien in Eruptivgesteinen vergl. F. Zirkel, Petrographie I, S. 759.

[3] Theoretische Chemie, S. 421.

Ebenso ist von isomorphen Salzen die Löslichkeit jeder Molekülgattung im Gemisch immer kleiner, als für sich allein.

Kommt eine gesättigte Lösung eines Salzes mit einem andern festen Salz, das mit ihm ein Ion gemeinschaftlich hat, in dauernde Berührung, so löst sich von dem zweiten Salz eine gewisse Menge auf, während sich von dem ersten Salz eine entsprechende Menge abscheidet. Wird z. B. Kalkspath mit einer gesättigten Lösung von $FeCO_3$, $ZnCO_3$ oder $MgCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser behandelt, so löst sich ein Theil des $CaCO_3$ auf, während sich das andere Carbonat zum Theil absetzt. Auch wenn die Lösung des ersteren Salzes nicht gesättigt ist, kann es doch zur Substanzausscheidung kommen, da Theile des festen Salzes ($CaCO_3$), mit dem sie in Berührung kommt, in Lösung gehen und die Löslichkeit des ersteren Salzes herabdrücken, sobald beide Salze ein Ion gemeinschaftlich haben. In der Natur können auf diese Weise Lager von Kalkstein in solche von Eisenspath, Zinkspath oder Dolomit (durch Bildung des Doppelsalzes $CaMgC_2O_6$) umgewandelt werden.

Mit W. Nernst können wir dies Verhalten folgendermaassen erklären: Die gesättigte Lösung des ersten Elektrolyten ist nie ganz vollständig dissociirt, sondern es werden auch elektrisch neutrale Moleküle in der Lösung vorhanden sein; ihre Concentration bleibt bei Gegenwart noch anderer Stoffe in Lösung ungeändert. Setzen wir nun zur gesättigten wässerigen Lösung des Elektrolyten einen zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion, so wird die Dissociation des ersten zurückgedrängt werden und es nimmt somit die Menge elektrisch neutraler Moleküle zu; dieser vermehrten Menge vermag aber die Lösungstension (vergl. oben S. 81) des festen Salzes nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, und es wird ein bestimmter Bruchtheil des gelösten Salzes aus der Lösung ausfallen müssen, bis der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt ist. Die Löslichkeit eines Salzes sinkt also bei Gegenwart eines zweiten mit gemeinschaftlichem Ion.

Einige Ausnahmen von dieser Regel wurden von Le Blanc und Noyes[1] auf die Bildung von Molekülcomplexen der betreffenden Salze zurückgeführt; eine solche Ausnahme bildet die Lösung von Kalisalpeter und Bleinitrat. In 100 Theilen Wasser lösen sich bei 21·2° 32·6 Theile KNO_3 und 53·3 Theile $Pb(NO_3)_2$, aus einem Gemisch beider aber lösten sich 67·1 Theile KNO_3 und 119·6 Theile $Pb(NO_3)_2$.

2) Die Löslichkeit eines Salzes nimmt zu bei Gegenwart eines zweiten, das mit dem ersten kein Ion gemeinsam hat. Fügt man zu Silberbromat etwa Kaliumnitrat, so werden sich in der Lösung eine Anzahl Silbernitrat- und Kaliumbromat-Moleküle bilden; die Folge davon wird eine Abnahme von Silberbromat-Molekülen sein, die vom festen Salz ersetzt werden muss. Die Zunahme der Löslichkeit ist in solchen Fällen immer nur klein.

Betrachten wir vom Standpunkt dieser Regel aus die Angaben über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen, die J. Roth im ersten Band seiner chemischen Geologie mittheilt, so finden wir sie durchgehends bestätigt:

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 6, 385. 1880.

Calciumcarbonat: die Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser wird erhöht durch NH_4Cl, Na_2SO_4 und $MgSO_4$; die Löslichkeit wird vermindert durch $BaCO_3$ und $MgCO_3$, denn eine gesättigte Lösung von $CaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser nimmt noch $BaCO_3$ oder $MgCO_3$ auf, es fallen aber dann beträchtliche Mengen von $CaCO_3$ aus.

Magnesiumcarbonat: die Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser wird erhöht durch NaCl und $MgCl_2$, so dass 10000 Theile CO_2-haltigen Wassers 419 Theile $MgCO_3$ gelöst enthalten können.

Kohlensaures Eisenoxydul: Die Gegenwart von kohlensauren Alkalien scheint nach K. von Hauer die Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser zu vermindern.

Baryumcarbonat: die Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser wird durch $CaCO_3$ vermindert; eine gesättigte Lösung von $BaCO_3$ nimmt noch $CaCO_3$ auf, es fällt aber dabei $BaCO_3$ aus.

Von Chlornatrium lösen sich bei 15° 35.7 Theile in 100 Theilen Wasser; die Löslichkeit wird vermindert durch Chlorcalcium und Chlormagnesium, so dass eine gesättigte Lösung von Chlormagnesium höchstens 1 % NaCl in Lösung erhalten kann. Ebenso wird die Löslichkeit von Chlorkalium durch Chlorcalcium und Chlormagnesium vermindert.

Von Calciumsulfat, als Gyps angenommen, löst sich ein Theil in 400 Theilen Wasser. Die Löslichkeit wird erhöht durch Chlornatrium, vermindert durch Magnesiumsulfat; von gesättigter NaCl-Lösung braucht ein Theil Gyps nur 122 Theile zur Lösung, in gesättigter Magnesiumsulfatlösung dagegen ist Gyps nahezu unlöslich. Die Löslichkeit von Magnesiumsulfat wird durch Chlormagnesium erheblich vermindert.

Gibbs'sche Phasenregel. Die hier besprochene Aenderung der Löslichkeit eines Salzes mit der Temperatur und dem Druck, die Löslichkeit mehrerer Salze in einem Lösungsmittel, die Zusammensetzung der aus einer gemischten Lösung sich abscheidenden Verbindungen, alle diese Beziehungen zwischen Lösungsmittel, gelöster oder auch geschmolzener und fester Substanz, finden ihren Ausdruck in der Gibbs'schen Phasenregel, die wie folgt ausgedrückt werden kann:

„n-Stoffe können nur bei einer einzigen Temperatur und einem einzigen Druck im Gleichgewichte bestehen, wenn sie in (n + 2) Phasen auftreten; sind (n + 1) Phasen vorhanden, so kann bei einer Reihe von Temperaturen Gleichgewicht bestehen und ist bei jeder Temperatur das Gleichgewicht völlig bestimmt; treten weniger als (n + 1) Phasen auf, so wird das Gleichgewicht je um einen Grad unbestimmter für jede Phase, die verschwindet."

Befindet sich z. B. Eis, Wasser und Wasserdampf in Berührung, so ist dies ein Stoff (H_2O) in drei Phasen. Nur bei einer Temperatur und einem Druck ist Gleichgewicht möglich[1].

Liegt ein festes Salz in seiner Lösung, so sind es zwei Stoffe (Salz und H_2O) und drei Phasen (Salz, Lösung und Dampf). Für jede Temperatur existirt, bei unverändertem Druck[2], ein bestimmter Gleichgewichtszustand, d. h. in Berührung mit einem Salz nimmt ein Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge davon auf.

Liegen zwei feste Salze, die sich weder mischen, noch zu einem Doppelsalz vereinigen können, in ihrer Lösung, so sind es drei Stoffe (zwei Salze und H_2O) in vier Phasen. Für jede Temperatur existirt wieder, wie in dem vorhergehenden Fall, ein bestimmter Gleichgewichtszustand, d. h. in Berührung mit zwei festen Salzen, die sich weder mischen, noch zu Doppelsalzen vereinigen können, nimmt ein Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge von beiden auf.

Liegt ein Doppelsalz, das sich in der Lösung in die Einzelsalze spaltet, in seiner Lösung, so sind es drei Stoffe (die beiden Einzelsalze und H_2O) in drei Phasen (Doppelsalz, Lösung, Dampf). Einer bestimmten Temperatur entspricht nicht mehr ein bestimmter Gleichgewichtszustand; dies tritt erst ein, wenn eins der Einzelsalze in solcher Menge der Lösung zugesetzt wird, dass ein Theil davon ungelöst bleibt. Es sind dann drei Stoffe in vier Phasen (Doppelsalz, Einzelsalz, Lösung, Dampf) und für eine bestimmte Temperatur kann Gleichgewicht eintreten (siehe unter III im folgenden Theil)[3].

Liegt eine isomorphe Mischung von zwei Salzen, die sich in allen Verhältnissen mischen können, in ihrer Lösung, so sind es drei Stoffe (zwei Salze und H_2O) in drei Phasen (Mischkrystall, Lösung, Dampf) und das Gleichgewicht ist wieder unvollständig. Die Zusammensetzung des Mischkrystalls ist immer eine Funktion von der Zusammensetzung der Lösung, der Temperatur und des Druckes. Dies ist z. B. zu berücksichtigen bei Betrachtungen über das Zustandekommen des zonaren Baues isomorpher Misch- und Schichtkrystalle in Eruptivgesteinen.

Eingehendere Untersuchungen über die Löslichkeit von Mischkrystallen, speciell von isomorphen Salzpaaren, und die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der der Mischkrystalle sind von Bakhuis Roozeboom[4], W. Muthmann und O. Kuntze[5] angestellt worden, auf deren zum Theil sehr interessante Resultate hiermit verwiesen wird. (Vergl. auch bei Isomorphie.)

Uebersättigte Lösungen. Wenn eine Lösung eines festen Körpers, die in Berührung mit diesem für eine bestimmte Temperatur gesättigt war, von diesem abgegossen, und bei gehinderter Verdunstung sich selbst überlassen wird, so tritt im allgemeinen keine Substanzausscheidung ein, wenn die Temperatur unter jene, bei der die Lösung gesättigt wurde, heruntergeht[6]. Die Lösung enthält dann mehr Substanz gelöst, als sie in Berührung mit dem

[1] Nernst, Theoretische Chemie, S. 485.

[2] In den folgenden Beispielen wird immer constanter Druck (einfacher Atmosphärendruck) vorausgesetzt.

[3] Das Nähere über diese zum Theil sehr complicirten Verhältnisse siehe u. a. bei Nernst, Theoretische Chemie, S. 502, in den Arbeiten von Bakhuis Roozeboom in der Zeitschr. f. phys. Chemie u. s. w.

[4] Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen, speciell zweier isomorpher Körper (Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 504 1891) und: Die Löslichkeit der Mischkrystalle von Kaliumchlorat und Thalliumchlorat (ebenda S. 531). (Vergl. auch W. Nernst, Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen. Zeitschr. f. phys. Chemie 9, 137. 1892.)

[5] Ueber die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare (Zeitschrift f. Krystallogr. 23, 368. 1894).

[6] Es wird vorausgesetzt, dass die Löslichkeit des Stoffes mit steigender Tempraetur zunimmt, mit fallender abnimmt.

festen Körper bei der gleichen Temperatur aufnehmen würde, man sagt, sie sei **übersättigt**.

Der Zustand der Uebersättigung einer Lösung ist ganz analog der Ueberkaltung einer Schmelze. Hier wie da kann er aufgehoben werden, wenn ein Krystall des gelösten oder geschmolzenen Körpers mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, und hier wie da wird beim Erstarren Wärme frei, durch die die Temperatur der Lösung erhöht wird; nur in seltenen Fällen wird bei der Ausscheidung aus einer Lösung Wärme gebunden. Die Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, kommt besonders den Salzen zu, die mit Krystallwasser krystallisiren, ohne übrigens den andern Salzen ganz zu fehlen. Wenn ein solches Salz mit verschiedenem Krystallwassergehalt zu krystallisiren vermag, so besitzen die hierdurch verschiedenen Krystalle verschiedene Löslichkeit und dementsprechend muss ihre Lösung zu verschiedener Zeit den Zustand der Uebersättigung für die verschiedenen Salze erreichen; sie kann für die Krystalle, denen ein bestimmter Wassergehalt zukommt, übersättigt, für andere Krystalle desselben Salzes, die einen andern Wassergehalt haben, aber noch nicht gesättigt, oder auch übersättigt sein. Im letzteren Fall wird es von der Temperatur oder andern ausserhalb der Lösung liegenden Umständen abhängen, ob das eine oder andere Salz krystallisirt. So bildet Natriumsulfat eine Lösung, aus der bei niedriger Temperatur Krystalle sich ausscheiden, die weniger Wasser (7 Moleküle) enthalten als das Glaubersalz (10 Moleküle); bei weiterer Temperaturerniedrigung vergrösseren sie sich, bei Temperaturerhöhung lösen sie sich wieder auf, verhalten sich also wie überhaupt Krystalle in ihrer gesättigten, aber Temperaturschwankungen ausgesetzten Lösung. Dabei ist aber die Lösung für das schwerer lösliche Glaubersalz fortwährend übersättigt und das gelöste Natriumsulfat erstarrt sofort als Glaubersalz, wenn ein solcher Krystall mit ihr in Berührung gebracht wird. Man hat dies Verhalten durch die Annahme zu erklären versucht, das Natriumsulfat sei mit 7 Molekülen Krystallwasser in der Lösung vorhanden, jedoch konnte ein Beweis hierfür nicht erbracht werden. Man kann daher nur sagen, die Lösung von Natriumsulfat sei bei der niederen Temperatur für Glaubersalz ($Na_2SO_4.10H_2O$) stark übersättigt, für das Salz $Na_2SO_4.7H_2O$ aber gerade gesättigt oder nur wenig übersättigt.

Der Zustand der Uebersättigung kann in der Regel dadurch aufgehoben werden, dass ein Krystall des in Lösung befindlichen Stoffes mit der Lösung in Berührung gebracht wird; meist tritt dann sehr schnell Krystallisation ein, und zwar um so schneller, je grösser die Berührungsfläche ist; bei sehr kleiner Berührungsfläche kann die Uebersättigung noch lange andauern. Auch durch Schütteln, überhaupt durch Bewegung der Lösung kann der Uebersättigungszustand aufgehoben werden; ferner kann dies geschehen durch Krystalle, die mit den gelösten isomorph sind. Eine Verbindung, die mit verschiedenem

Wassergehalt krystallisiren kann, wird aus ihrer übersättigten Lösung mit diesem oder jenem Wassergehalt ausgeschieden, je nach dem Wassergehalt des Krystalls, durch den die Uebersättigung aufgehoben wurde.

Aus dem Umstand, dass die Uebersättigung mit fallender Temperatur zunimmt, könnte man schliessen, dass in gleichem Grade die Neigung zur Krystallisation zunähme. In den meisten Fällen trifft dies auch zu, manchmal aber ist dies nicht der Fall, die Neigung erreicht vielmehr mit sinkender Temperatur ein Maximum, nimmt dann ab und wird schliesslich nahezu gleich Null. Die Lösung kann dann beliebig lange stehen, man kann sie auch ganz innig mit der festen Substanz mischen, ohne dass Krystallisation eintritt. Soll diese zu Stande kommen, so ist es nöthig, zu erwärmen. Je mehr man erwärmt, um so rascher wachsen dann die Krystalle, bis wieder die Temperatur der maximalen Wachsthumsgeschwindigkeit erreicht ist, und von hier ab wird die Geschwindigkeit wieder geringer, bis sie bei Erreichung des Sättigungspunktes zum zweiten Male gleich Null wird. Derartige stark überkühlte Lösungen, wie sie namentlich von organischen Körpern, z. B. Phtalophenon, erhalten werden, haben freilich einen Aggregatzustand, der als sehr zähflüssig, pechartig oder geradezu fest bezeichnet werden muss. Sie gehen ganz continuirlich aus dem flüssigen Zustande, alle Uebergänge durchlaufend, in den festen über[1]. Wir können derartige übersättigte Lösungen mit van't Hoff als feste Lösungen bezeichnen; unter den Naturprodukten haben wir in den Gesteinsgläsern etwas analoges (siehe folgende Seite).

Feste Lösungen.

Van't Hoff, der zuerst den Begriff der festen Lösungen in die Wissenschaft eingeführt hat[2], definirt eine solche „als ein fester homogener Complex von mehreren Körpern, deren Verhältniss unter Beibehaltung der Homogeneität wechseln kann". Die gegenseitige Löslichkeit ist bei festen Körpern kleiner als bei flüssigen, doch giebt es auch Fälle mit vollkommener gegenseitiger Löslichkeit. Im allgemeinen bilden sich nur dann feste Lösungen, wenn die Bestandtheile vorher schon ein flüssiges Gemenge, eine flüssige Lösung gebildet hatten, jedoch können, auch wenn dieses nicht der Fall ist, feste Lösungen entstehen. Die festen Lösungen können amorph und krystallisirt sein.

Als Beispiel für amorphe feste Lösungen nennen wir zunächst die natürlichen Gesteinsgläser. Diese sind bisweilen vollständig homogen, enthalten aber dabei Wasser und Chloride ($NaCl$, NH_4Cl u. a.), auch wohl Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff; beim Schmelzen des Glases entweichen diese Bestandtheile, das Glas wird hierdurch erst schaumig aufgebläht, schmilzt dann in

[1] O. Lehmann, Molekularphysik I, 620.
[2] Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 322. 1890.

ruhigem Fluss zusammen und sein specifisches Gewicht ist nach dem Erstarren höher als vorher. Wir haben uns das noch flüssige Magma der Laven als eine Lösung vorzustellen, aus der, wenn die Umstände günstig sind, verschiedene Mineralien auskrystallisiren können. Wird aber das Magma als Glas fest, so ist eben aus der flüssigen Lösung eine feste Lösung geworden. Den Zustand einer solchen festen Lösung kann man vergleichen mit dem einer übersättigten flüssigen Lösung; der Unterschied besteht darin, dass bei dieser die innere Reibung gering, bei jener sehr gross ist (vergl. oben S. 60); das, was in jener leicht und schnell geschieht, wird in jener, wenn überhaupt, so nur sehr langsam erfolgen. Wird die innere Reibung durch irgend welche Umstände, wie z. B. Erwärmung, verringert, so können leichter Aenderungen in der Beschaffenheit der Lösungen eintreten, es kann eher zur Krystallisation kommen; ebenso wie in einer übersättigten flüssigen Lösung kann auch in einer ebensolchen festen Lösung durch Erwärmung die Ausscheidung krystallinischer Substanz herbeigeführt werden. Aus künstlichem Glas entsteht so das Réaumur'sche Porzellan, eine porzellanartige, feinstrahlig-krystallinische Masse. Natürliches, oder durch Schmelzen und schnelles Abkühlen von Basalt dargestelltes Basaltglas wird zu einer krystallinischen, basaltähnlichen Masse, wenn es bis zum Erweichen erhitzt und langsam gekühlt wird.

Bekannt ist es auch, dass Phosphorsalzperlen, die Titan, Zinn oder Eisen enthalten und hiermit ein homogenes Glas bilden, durch wiederholtes Erwärmen (durch „Flattern") trüb werden, indem sich krystallisirte Verbindungen ausscheiden; das Glas war eine feste übersättigte Lösung dieser Verbindungen.

Ebenso ist metallisches Kupfer in schmelzendem Glase löslich, „wie ein Salz in Wasser", und scheidet sich beim Abkühlen krystallinisch aus. Bei den Hüttenprocessen und der Darstellung von Aventuringlas wird Cu_2O mit dem Silicat zusammengeschmolzen, durch irgend ein Reduktionsmittel reducirt, und das Kupfer bleibt bis zur Abkühlung in Lösung. Eine eigentliche feste Lösung von Kupfer in Glas scheint nur schwer zu entstehen; leichter scheint dies mit Gold der Fall zu sein, indem das Goldglas eine derartige feste Lösung von Gold in Glas vorstellt. Unterbleibt die Erwärmung, so bleibt die innere Reibung gross, und die Aenderungen, die vorher verhältnissmässig schnell eintraten, bedürfen jetzt längerer Zeit. Es ist ferner wahrscheinlich, dass die felsitische Grundmasse der Quarzporphyre ursprünglich glasig war und erst im Laufe der Zeit ihre jetzige Beschaffenheit angenommen hat [1]; sie war eine amorphe feste Lösung, die erst nach und nach krystallinisch geworden ist.

Als Beispiel für krystallisirte feste Lösungen führt van't Hoff die Mischkrystalle von Salmiak mit Chlorüren und Chloriden, wie Eisenchlorür

[1] Vergl. A. Sauer, Porphyrstudien. Mittheil. d. Grossh. Bad. geolog. Landesanstalt. II. Bd. XXII. 1893.

und Eisenchlorid, Manganchlorür, Nickelchlorür, Kobaltchlorür und andern an, worüber Untersuchungen von O. Lehmann, J. W. Retgers und Bakhuis Roozeboom vorliegen. Obwohl diese Verbindungen ganz anders als Salmiak krystallisiren, auch durch ihre chemische Zusammensetzung nicht mit Salmiak verwandt sind, also keine Isomorphie vermuthen lassen, bilden sie doch homogene und, da sie selbst farbig sind, farbige Mischkrystalle mit Salmiak, in denen die Färbung vollkommen dilut ist, so dass die Annahme, farbige Krystalle der einen Verbindung seien in die farblosen der andern eingeschlossen, in der Beobachtung keine Stütze findet. Schon O. Lehmann[1] war durch seine Beobachtungen zum Vergleich mit Lösungen geführt worden. Er sagt, das Zusammenkrystallisiren finde nach variabelen Verhältnissen statt, genau wie die Lösungen eines Salzes in Wasser, die Mischung zweier Kohlenwasserstoffe, die Legirung zweier Metalle. Der Salmiak vermag eine gewisse Menge dieser Verbindungen völlig gleichmässig in sich aufzunehmen, bei grösserem Zusatz entsteht körnige Struktur, ähnlich wie Tröpfchenbildung oder Trübung beim Erkalten nicht in jedem Verhältniss mischbarer Flüssigkeiten, und schliesslich entstehen neben den Mischkrystallen unabhängig von diesen ganz für sich die reinen Krystalle des wasserhaltigen Metallsalzes. Nach den Untersuchungen von Retgers[2] kommt diese Eigenschaft, mit Eisenchlorid u. s. w. Mischkrystalle zu bilden, nur dem Salmiak zu, nicht dem Bromammonium und Jodammonium, eine schwache Aufnahmefähigkeit hat ausserdem noch Lithiumchlorid; er vergleicht die innere Struktur des Salmiak mit einer Art Schwamm, welcher sich mit allerlei fremden Substanzen vollsaugen kann. Wir würden eher sagen, Salmiak sei für viele Suustanzen ein Lösungsmittel.

Die Frage, ob die der Salmiaklösung zugesetzten Salze unter Beibehaltung ihrer Eigenschaften in die Mischung mit Salmiak eintreten und ob sie in der Mischung dieselbe Zusammensetzung und denselben Wassergehalt haben, wie als freie Salze, ist noch nicht bestimmt zu beantworten. Nach Bakhuis Roozeboom[3], der die Lösungen von Salmiak mit Eisenchlorid und die Mischkrystalle beider Salze einer genauen Untersuchung unterworfen hat, enthalten diese das Eisenchlorid als Fe_2Cl_6 mit 7 bis $8 H_2O$; derselben Ansicht ist Retgers[4]. Die Entscheidung über diese Frage wird noch dadurch erschwert, dass die Mischkrystalle starke optische Anomalien zeigen, wodurch es manchmal zweifelhaft sein kann, ob die beobachtete Doppelbrechung eine Eigenschaft des beigemischten Chlorids, oder ob es anomale, durch die Beimischung hervorgerufene

---

[1] Z. Kr. 8, 437—451. 1883. Vergl. ausserdem Mol.-Phys. 1, 427, 658, 755. 2, 477. Z. Kr. 10, 324; 12, 391. P. A. 24, 4. Berl. Ber. 17, 1773.
[2] Zeitschr. f. phys. Chemie 9, 385—399.
[3] Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 145.
[4] Ebenda 10, 550; 12, 584. Vergl. auch 11, 767.

Spannungsdoppelbrechung sei; auch ist es nicht ausgeschlossen, dass beides gleichzeitig auftritt.

Als feste Lösungen kann man unter andern auch die von W. Muthmann[1] dargestellten Mischkrystalle von Derivaten der Terephtalsäure ansehen, deren Componenten nicht isomorph sind, aber doch in engen Grenzen Mischkrystalle bilden, die dann erhebliche geometrische und optische Anomalien zeigen.

Zu den festen Lösungen rechnet van't Hoff ferner die gefärbten Krystalle, die trotz der Färbung vollkommen homogen sind, in denen also auch bei stärkster Vergrösserung das Pigment nicht als körperlicher Einschluss in der an sich farblosen Substanz erkannt werden kann. In der Natur sind solche gefärbte Krystalle sehr häufig; es gehört z. B. daher der Rauchtopas, der Amethyst, der Rosenquarz, das blaue Steinsalz, der Flussspath, der sehr verschiedenartig gefärbt sein kann, bisweilen auch, wie Lösungen organischer Stoffe, fluorescirt[2], die blauen Krystalle von Cyanit, Anhydrid, Cölestin und Schwerspath, der violette Apatit und viele andere. Die Färbung dieser Mineralien wird meist, soweit sich bis jetzt nachweisen liess, durch Kohlenwasserstoff bewirkt. Auch Rutil und Zinnstein könnten als feste Lösungen von Eisenoxyd in TiO_2 oder SnO_2 aufgefasst werden.

Auf künstlichem Wege lassen sich gefärbte Krystalle erzielen, wenn der Lösung, aus der sie sich abscheiden, ein passender Farbstoff zugesetzt wird; die gefärbten Krystalle besitzen sogar oft Dichroismus, eine Eigenschaft, die ihnen im ungefärbten Zustand fremd ist. Zuerst gelang es wohl Sénarmont[3], durch Farbholzextrakte gefärbte Krystalle (von Strontiumnitrat) darzustellen. Später hat O. Lehmann[4] Versuche über Färbung von Krystallen organischer Substanzen durch organische Farbstoffe, und Retgers[5] solche über Färbung von Krystallen anorganischer Substanzen durch organische Substanzen mitgetheilt. Beide stimmen darin überein, dass die gefärbten Krystalle dilut gefärbt, also homogen erscheinen und oft dichroitisch sind und dass die Aufnahme von Farbstoff die Krystalle zur Trichitenbildung geneigt macht, so dass manche Krystalle bei starker Färbung nicht mehr zusammenhängend weiter wachsen, sondern sich in Bündel dünner Lamellen aufblättern. O. Lehmann

---

[1] Z. Kr. 17, 463. 1890. Vergl. auch Z. Kr. 19, 365. 1891.

[2] Darüber äussert sich schon P. Groth in der 2. Auflage seiner Physikalischen Krystallographie mit folgenden Worten: „Es sind besonders die Auflösungen einer Reihe organischer Substanzen, welche diese Eigenschaft (der Fluorescenz) besitzen; dieselbe tritt ferner an dem durch gewisse organische, dilut vertheilte Substanzen gefärbten Flussspath („Fluorit") und dem sogen. Uranglas auf, in welchen beiden Fällen es sich ebenfalls gleichsam um eine Auflösung, der fluorescirenden Substanz, aber in einem festen Körper handelt".

[3] Ann. chim. phys. 41, 319—336. 1854.

[4] Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 543—553. 1891. P. A. 51, (N. F.), 47—76. 1894.

[5] Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 600—622. 1893.

hat besonders noch beobachtet, dass die gefärbten Krystalle meist viel dunkler sind als die Lösung, aus der sie sich ausscheiden, und dass ihre Färbung nicht immer gleichmässig ist, dass vielmehr öfters die verschiedenen Flächen verschiedene Anziehungskraft für den Farbstoff zeigen, so dass die Krystalle abwechselnd aus gefärbten und nicht gefärbten Sektoren bestehen, deren Spitze der Mittelpunkt des Krystalles ist und deren Basis die wachsenden Krystallflächen bilden (vergl. unter Anwachskegel).

Zu den festen Lösungen rechnet van't Hoff schliesslich die isomorphen Mischkrystalle. Mischbarkeit ist hier in der Regel in allen Verhältnissen möglich, es giebt aber auch Fälle, die mit dem gegenseitigen Verhalten von Wasser und Aether vergleichbar sind; wie jede dieser beiden Flüssigkeiten nur eine begrenzte Menge von der andern aufnimmt, so nimmt auch die eine Verbindung nur eine begrenzte Menge von der andern auf, in der Mischungsreihe von beiden befindet sich eine Lücke (z. B. saures phosphorsaures Kalium und Ammonium).

Jedoch lassen sich gegen diese Auffassung Bedenken erheben, da die Eigenschaften der isomorphen Mischkrystalle der Regel nach rein additive sind, während die Eigenschaften der Lösungen im allgemeinen nicht additiv sind, wie die vielfach eintretenden Volumänderungen und die Schmelzpunkts- und Gefrierpunktserniedrigungen des Lösungsmittels zeigen. Will man die isomorphen Mischungen trotzdem von jenem allgemeinen Gesichtspunkte aus als feste Lösungen betrachten, so würden sie den Specialfall repräsentiren, in dem das Maass jener Aenderungen sich der Null nähert und sogar gleich Null werden kann.

Dritter Theil.

Die Form der Mineralien und das Wachsen der Krystalle.

I. Die Form der homogenen festen Körper und die Struktur der Krystalle[1].

Geht eine Verbindung aus dem flüssigen Zustand, sei es aus Schmelzfluss oder aus einer Lösung, in den festen über, so kann dies auf zweierlei Weise geschehen; entweder wird die Flüssigkeit inhomogen, indem sich in ihr feste Körperchen ausscheiden, die bei längerer Berührung mit ihr sich vergrössern, oder sie bleibt homogen[2] und wird gewissermaassen als Flüssigkeit fest. Körper, die in dieser Weise allmählich und ohne inhomogen zu werden aus dem flüssigen in den festen Zusand übergehen, unterscheiden sich in vielen Punkten von den ersteren, besonders auffallend durch ihre Formlosigkeit; sie heissen deswegen amorphe. Die andern dagegen, die sich aus einer Flüssigkeit ausscheiden und in Berührung mit ihr sich vergrössern können, nehmen eine polyëdrische Gestalt an und wir nennen sie krystallisirt, die einzelnen Körperchen Krystalle.

Amorphe Körper. In den amorphen Körpern sind die physikalischen Eigenschaften (Elasticität, Cohäsion, Lichtbrechung) nach allen Richtungen hin gleich, es giebt keine Richtung, die durch besondere Eigenschaften von irgend welchen anderen unterschieden wäre; solche Körper heissen deswegen auch isotrop. Stellen wir uns vor, dass die Körper aus irgendwie beschaffenen kleinsten Theilchen bestehen, so müssen wir sagen, diese sind in amorphen Körpern richtungslos, wie in einer Flüssigkeit vereinigt, und ein amorpher Körper unterscheidet sich von der Flüssigkeit nur durch den grösseren Widerstand, den er einer Formveränderung entgegensetzt[3]. So wenig wie im Innern,

---

[1] In Zusammenhang und ausführlich sind die Lehren von der Form und den physikalischen Eigenschaften der Krystalle dargestellt in den Lehrbüchern von M. Bauer, G. Tschermak, Naumann-Zirkel und anderen, und der Physikal. Krystallographie von P. Groth (3. Aufl. 1895), G. Linck, Grundriss des Krystallographie 1896. Ferner Th. Liebisch, Geometr. Krystallographie, und Physikal. Krystallographie.

[2] Unter homogenen Körpern versteht man solche, die um jeden Punkt herum nach unter einander parallelen und gleich gerichteten Geraden das gleiche physikalische Verhalten zeigen.

[3] Vergl. dagegen auch L. Wulff, „Versuch einer Strukturtheorie der nicht krystallisirten Substanzen". Z. Kr. 18, 174. 1891.

kann sich in der äussern Form richtungsloser Körper irgend eine Richtung ausprägen, ihre Oberfläche ist in der Regel gerundet und verdankt ihre Form lediglich den von aussen auf sie einwirkenden Einflüssen, vor allem der Schwerkraft. Amorphe Körper bilden sich durch allmähliches Eintrocknen (Opal aus Kieselgallerte), durch plötzliche Abkühlung einer geschmolzenen Masse (Schwefel, Glas), oder wohl auch durch Quellung (in Folge von Wasseraufnahme) eines vorher vorhandenen Minerals (Webskyit aus Serpentin) und durch molekulare Umlagerung aus krystallisirten Körpern. Im ersten und dritten Fall sind sie wasserhaltig und heissen wohl auch *porodin*, im zweiten Fall sind sie wasserarm oder wasserfrei und heissen *hyalin*. Amorphe Körper vergrössern sich nie in dem Sinn, dass man sagen könnte, sie wüchsen; sie vermögen nicht aus irgend einer Lösung Substanz auszuscheiden und an sich anzulagern. Wird je ihr Volumen grösser, so ist dies weiter nichts als eine zufällige Anhäufung von Substanz an einer Stelle, an der von derselben Substanz schon etwas sich befand; die neue Substanz hätte gerade so gut an jeder andern Stelle hinfallen können. Von besonderen Wachsthumserscheinungen ist daher bei amorphen Körpern, als richtungslosen Substanzen keine Rede.

Krystalle. Ganz anders ist dies bei den homogenen krystallisirten Körpern, den Krystallen.

In den Krystallen ändern sich im allgemeinen die mit der Elasticität in Zusammenhang stehenden physikalischen Eigenschaften (Elasticität, Cohäsion, Lichtbewegung) mit der Richtung, so dass zwar in derselben Richtung die Eigenschaften immer gleich bleiben, in verschiedenen Richtungen aber verschieden sind; die Krystalle heissen deswegen auch anisotrop. Auf Grund dieses Verhaltens kann man einen Krystall definiren als einen homogenen festen Körper, dessen physikalische Eigenschaften in den durch einen und denselben Punkt seines Inneren gelegten Geraden von verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschieden sind[1]. Im extremsten Fall giebt es in einem Krystall keine zweite Richtung, in der die physikalischen Eigenschaften dieselben wären, wie in einer beliebigen ersten Richtung, in andern Fällen giebt es zwei oder mehr Richtungen, in denen gleiche physikalische Eigenschaften herrschen.

Es sind aber die von der Richtung abhängigen physikalischen Eigenschaften nicht alle von gleicher Ordnung, d. h. wenn ein Krystall in zwei oder mehr Richtungen in Hinsicht auf eine physikalische Eigenschaft sich gleich verhält, so braucht er sich für andere, gleichfalls von der Richtung abhängige physikalische Eigenschaften in denselben Richtungen nicht ebenfalls gleich zu verhalten. So giebt es Krystalle, die in Hinsicht auf die Lichtbewegung in

[1] Liebisch, Geometrische Krystallographie, S. 2.

allen Richtungen sich gleich verhalten, so dass das Licht nach einer Richtung sich ebenso schnell fortpflanzt wie nach irgend einer andern (einfach brechende reguläre Krystalle); die aber in Hinsicht auf die Elasticität, Härte und Spaltbarkeit nicht in allen Richtungen, sondern nur in einer beschränkten Zahl von Richtungen gleiches Verhalten zeigen, so dass sie z. B. nur drei, vier oder sechs Richtungen haben, in denen sie gleiche Spaltbarkeit besitzen.

Sind in den von einem Punkt aus gezogenen Geraden zwei oder mehr Richtungen in Rücksicht auf irgend eine, überhaupt von der Richtung abhängige physikalische Eigenschaft gleichwerthig, so sagt man, der Krystall besitze für diese Eigenschaft eine gewisse *Symmetrie*, und ein Krystall ist um so symmetrischer, je mehr Richtungen mit gleichen physikalischen Eigenschaften er in sich enthält. In Rücksicht auf die verschiedenen von der Richtung abhängigen physikalischen Eigenschaften ist ein Krystall nicht gleich symmetrisch, er ist symmetrischer in Rücksicht auf die Lichtbewegung, als in Rücksicht auf die Cohäsion. Durch diejenige Form, die uns die höchste Symmetrie der Lichtbewegung veranschaulicht, die Kugel, als Wellenfläche der regulären Krystalle, kann man unzählige Symmetrieebenen legen, durch die Form aber, die uns die höchste Symmetrie einer Spaltform darbietet, einen regulären Würfel, ein Oktaëder oder Rhombendodekaëder, kann man nie mehr als neun Symmetrieebenen legen. —

Krystallflächen. Ebenso wie im Innern offenbart sich in der äusseren Form der Krystalle, dass es Körper sind, in denen Richtungen herrschen; sie werden von ebenen Flächen begrenzt, die im allgemeinen von einander verschieden sind, aber auch einander gleich sein können. Die Gleichheit und Verschiedenheit prägt sich bisweilen offen aus durch die Beschaffenheit der Oberfläche, die bei gleichen Flächen gleich (spiegelglatt oder gestreift, rauh, matt), bei verschiedenen Flächen aber verschieden ist. Manchmal ist aber die Verschiedenheit so versteckt, dass sie nur durch besondere Untersuchungsmethoden, z. B. durch Aetzung, erkannt werden kann. In einer Richtung, die normal ist zu einer Fläche, bleiben sich die physikalischen Eigenschaften gleich, in zwei Richtungen normal zu zwei gleichen Flächen treffen wir ebenfalls gleiches Verhalten, in zwei Richtungen aber normal zu zwei verschiedenen Flächen treffen wir im allgemeinen verschiedenes Verhalten. Liegen die beiden verschiedenen (vorhandenen oder möglichen) Flächen so am Krystall, dass die eine der anderen parallel ist, so tritt der eigenthümliche Fall ein, dass in der Normalen beiderFlächen die Richtung von der ersten Fläche zur zweiten verschieden ist von der entgegengesetzten Richtung, von der zweiten zur ersten. Die Verschiedenheit äussert sich z. B. im elektrischen Verhalten dadurch, dass etwa durch Temperaturänderung am einen Ende der Normalen der Krystall elektrisch positiv, am andern elektrisch negativ erregt wird. So sind die Flächen gewissermaassen

ein Reflex der physikalischen Eigenschaften, die inneren Eigenschaften machen sich in den Flächen der äusseren Form bemerkbar, so dass normal zu verschiedenen Richtungen verschiedene Flächen auftreten und normal zu gleichen Flächen gleiche Eigenschaften herrschen. Umgekehrt aber gilt dieser Satz nicht, es können nicht immer normal zu physikalisch gleichen Richtungen gleiche Flächen auftreten; es giebt keine Krystallform, die eine Kugel darstellte. Die physikalischen Eigenschaften sind eben, wie wir gesehen haben, ihrer Ordnung nach verschieden, und die, als deren Reflex wir die äusseren Flächen ansehen können, sind von derselben Ordnung wie die Cohäsion; ebensowenig wie durch eine Spaltform, kann ich durch irgend einen Krystall mehr als neun Symmetrieebenen legen.

Krystallwinkel. Ebenso wie in den physikalischen Eigenschaften der Krystalle sich bestimmte Gesetze offenbaren, herrscht auch in der Vertheilung der Flächen, in denen wir einen Reflex jener Eigenschaften erkennen, strenge Gesetzmässigkeit. Die physikalischen Eigenschaften aller Krystalle einer selbstständigen Verbindung sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur immer constant, die Flächen, welche normal zu physikalisch gleichen Richtungen einen Krystall nach aussen begrenzen, müssen daher unter den gleichen Bedingungen eine constante Lage haben und zwei Flächen, die sich schneiden, oder nach genügender Vergrösserung schneiden würden, müssen sich aus demselben Grund bei allen Krystallen derselben selbstständigen Verbindung bei den gleichen Bedingungen unter demselben Winkel schneiden, ein Gesetz, das bereits 1669 von Nicolaus Steno aufgefunden wurde und das als das Gesetz von der Constanz der Flächenwinkel eine fundamentale Eigenschaft der Krystalle zum Ausdruck bringt.

Da eine Fläche nur normal sein soll zu einer bestimmten Richtung, so ist es klar, dass ihre Entfernung von irgend einem Punkt im Innern des Krystalls gleichgültig ist, denn ihre Lage, normal zu jener Richtung, wird durch ihre absolute Entfernung von irgend einem Punkt im Innern des Krystalls nicht geändert. In der That hat man sich jede Fläche als parallel mit sich selbst verschiebbar vorzustellen, und ob sie schliesslich von einem Punkt im Innern mehr oder weniger weit entfernt ist, hängt, wie wir sehen werden, nur vom Wachsthum des Krystalls ab. Auf die Ausdehnung der Flächen kommt es daher nicht an, sondern nur auf die Winkel, die sie mit einander bilden, und deren Werth wird durch Parallelverschiebung der Flächen nicht geändert. Eine Form, an der alle gleiche Flächen von einem Punkt im Innern gleichweit entfernt sind, nennt man eine ideale Form; sie kommt unter den natürlichen Krystallen nur selten vor.

Die Erfahrung hat nun weiter gelehrt, dass die der Art nach gleichen physikalischen Eigenschaften zwar in Krystallen derselben Substanz immer

auch ihrem Grade nach gleich, in Krystallen verschiedener Substanzen aber in ihrem Grade verschieden sind. Analog verhält es sich mit den Winkeln, unter denen sich die Flächen schneiden. In den Krystallen derselben Substanz schneiden sich gleiche Flächen immer unter demselben Winkel, an Krystallen einer anderen Substanz aber treten diese Winkel nicht wieder auf, so dass die Winkel, welche die Flächen an den Krystallen einer selbstständigen Verbindung mit einander bilden, für diese ebenso charakteristisch sind wie die physikalischen Eigenschaften, und verschiedene Substanzen durch die Winkel, die ihre Flächen mit einander bilden, unterschieden werden können. Nur die Winkel, deren Werth aus der Symmetrie der Krystalle sich ergiebt, sind bei allen Krystallen eines Systems dieselben. Durch genaue Winkelmessung, die mit einem Reflexionsgoniometer auszuführen sind, lassen sich daher die Krystalle verschiedener Substanzen unterscheiden und die charakteristischen Werthe für eine jede ermitteln. Eine solche nur auf die Winkelwerthe gegründete Unterscheidung hat aber zur Voraussetzung, dass an allen Krystallen einer Substanz immer die gleichen Flächen auftreten. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr treten oft an Krystallen einer Substanz Flächen auf, die an andern fehlen, und die, die an diesen auftreten, fehlen an jenen. Ständen nun die verschiedenen Flächen, die an verschiedenen Krystallen einer Substanz auftreten, in gar keiner weiteren gesetzmässigen Beziehung zu einander, so hätten die Winkelmessungen nur geringen Werth zur Bestimmung der Krystalle. Sie erhalten ihren hohen Werth dadurch, dass sämmtliche Flächen, die an den Krystallen einer Substanz auftreten, in gesetzmässigem Zusammenhang stehen. Dieser Zusammenhang findet seinen klarsten, am leichtesten verständlichen Ausdruck in dem Gesetz der rationalen Kantenschnitte[1].

Gesetz der rationalen Kantenschnitte. Werden drei Kanten eines Krystalls, in denen drei nicht parallele Flächen sich schneiden, von einer vierten Fläche geschnitten, so schneidet diese auf jeder Kante ein gewisses Stück a, b und c ab, und ihre Lage zu den drei Kanten oder Flächen ist bekannt, wenn das Verhältniss der drei Abschnitte a : b : c bekannt ist, worin a, b und c im allgemeinen irrationale Zahlen sind. Werden dann jene drei Kanten von einer fünften Fläche geschnitten, so schneidet diese wieder auf jeder der drei Kanten ein gewisses Stück d, e und f ab, und die Lage der fünften Fläche ist wieder bekannt, wenn ich das Verhältniss der drei Abschnitte d : e : f kenne, worin d, e und f wieder im allgemeinen irrationale Zahlen sind. Die Lage dieser fünften und jeder weiteren Fläche am Krystall gegen die vierte ist nun nicht mehr beliebig, sondern durch die Bedingung beschränkt, dass ihre Abschnitte zu denen der vierten Fläche auf denselben Kanten sich wie rationale

[1] Ebenso in dem Zonengesetz und dem Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse.

ganze Zahlen verhalten; die Erfahrung hat gelehrt, dass diese Zahlen meist sehr einfach sind (1. 2. 3. 4. oder ∞).

Bei Aragonit schneidet z. B. eine Fläche drei Kanten im Verhältniss

$$a:b:c = 0\cdot7613:1\cdot223:1\cdot8814,$$

eine andere dieselben drei Kanten im Verhältniss

$$d:e:f = 1\cdot5226:1\cdot223:1\cdot7628.$$

Die Abschnitte dieser Fläche verhalten sich zu denen der ersteren auf denselben Kanten wie

$$\frac{d}{a}:\frac{e}{b}:\frac{f}{c} = \frac{1\cdot5226}{0\cdot7613}:\frac{1\cdot223}{1\cdot223}:\frac{1\cdot7628}{0\cdot8814} = 2:1:2,$$

also wie rationale ganze Zahlen.

Da d und a Stücke derselben Geraden sind, kann man das eine Stück (d) durch das andere (a) ausdrücken, indem man angiebt, wie viel mal das eine grösser ist als das andere, also

$$d = ma$$

und ebenso

$$e = nb$$

$$f = pc.$$

Es ist dann

$$\frac{d}{a}:\frac{e}{b}:\frac{f}{c} = \frac{ma}{a}:\frac{nb}{b}:\frac{pc}{c} = m:n:p,$$

worin m, n und p wieder durch rationale einfache ganze Zahlen ausgedrückt werden können. Das Gesetz der rationalen Kantenschnitte kann hiernach dahin ausgesprochen werden:

„Die Stücke, welche die Flächen eines Krystalls auf drei nicht parallelen, durch drei andere Flächen desselben Krystalls gebildeten Kanten abschneiden, können als rationale Vielfache der Stücke ausgedrückt werden, die eine beliebige vierte Fläche des Krystalls von jenen drei Kanten abschneidet“ [1].

Die krystallographischen Constanten. Von dem Gesetz der rationalen Kantenschnitte macht man Gebrauch, um die Form der Krystalle zu charakterisiren und die Flächen, die an den Krystallen einer Substanz auftreten, kurz zu bezeichnen. Die drei nicht parallelen Kanten nennt man Axen, die drei Flächen, durch deren Schnitt jene drei Kanten gebildet werden, Fundamentalflächen, eine vierte Fläche, von der man annimmt, dass sie die Axen in der Einheit schneidet, und auf deren Abschnitte man die Abschnitte aller andern Flächen bezieht, nennt man die Einheitsfläche oder Grundform, das Verhältniss ihrer Abschnitte a:b:c das Axenverhältniss. Da das Verhältniss der Abschnitte unverändert bleibt, wenn jedes Glied durch die gleiche Zahl dividirt wird, kann eine der Zahlen für a, b oder c auf 1 gebracht werden; in der Regel geschieht dies für b. Wählt man z. B. für Aragonit die oben genannte Fläche als Einheitsfläche, so ist das Axenverhältniss:

$$a:b:c = \frac{0.7613}{1.223}:\frac{1.223}{1.223}:\frac{0.8814}{1.223} = 0.6228:1:0.7207.$$

[1] M. Bauer, Mineralogie, S. 28.

Die Winkel, unter denen die Fundamentalflächen sich schneiden, die sogenannten Axenwinkel (α, β, γ) und das Axenverhältniss sind die krystallographischen Constanten einer Verbindung und dienen ebenso zu ihrer Charakterisirung wie die physikalischen Constanten. Wähle ich für alle Krystalle einer Verbindung dieselben Fundamentalflächen und dieselbe Einheitsfläche, so haben jene Constanten bei allen denselben Werth. Die Winkel, die die vier Flächen, die Fundamentalflächen und die Einheitsfläche, mit einander bilden, können durch Messung bestimmt werden, das Axenverhältniss wird dann durch Rechnung aus ihnen ermittelt.

Die specielle Wahl der Einheitsfläche oder Grundform ist im allgemeinen willkürlich; jedoch wird immer eine solche gewählt, auf die die andern Flächen durch möglichst einfache Zahlen, und die physikalisch gleichen Flächen einer Krystallform durch gleiche Zahlen bezogen werden können. Von der gewählten Einheitsfläche kann man alle andern Flächen ableiten, indem man sie parallel mit sich selbst durch einen Punkt einer Axe gelegt denkt und dann angiebt, ein um wie viel grösseres Stück sie von den andern Axen abschneiden als die Einheitsfläche.

Bei der von Chr. S. Weiss eingeführten Bezeichnungsweise der Krystallflächen durch ihr Parameterverhältniss:

$$ma : nb : pc$$

erscheinen die Ableitungszahlen m, n, p als Faktoren neben den Axenlängen, in der mehr und mehr sich einbürgernden Miller'schen Bezeichnungsweise als Nenner:

$$ma : nb : pc = \frac{a}{np} : \frac{b}{mp} : \frac{c}{mn} = \frac{a}{h} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l}.$$

Diese Zahlen hkl werden die Indices der Krystallfläche genannt und unter Weglassung der Axenlängen zur Bezeichnung der Fläche neben einander geschrieben; so sind die Indices der Einheitsfläche 111.

Formenreihe. Das Gesetz der rationalen Kantenschnitte beherrscht die an den Krystallen einer Substanz auftretenden Flächen; es treten keine Flächen auf, die diesem Gesetz nicht gehorchten, und andrerseits sind alle Flächen, die jene Bedingung erfüllen, an den Krystallen einer Substanz möglich, wenigstens können wir bis jetzt noch keinen Grund dafür angeben, dass bestimmte, nach jenem Gesetz mögliche Flächen an den Krystallen einer Substanz nicht auftreten. Wenn wir z. B. trotz der vielen Beobachtungen an Steinsalz noch nie ein Pyramidenoktaëder, an Quarz noch nie die Basis beobachtet haben, und ausserdem finden, dass in fast allen Krystallen einer Verbindung dieselbe Form vorherrschend wiederkehrt, wie der Würfel an Steinsalz, das Prisma und die beiden Rhomboëder an Quarz, so müssen wir zugeben, dass die nach dem Gesetz der rationalen Kantenschnitte unendlich grosse Zahl der möglichen

Krystallflächen eine Beschränkung findet, die in der Natur der Substanz liegen muss, einen weiteren Grund aber können wir zur Zeit nicht angeben. Die nach dem Gesetz der rationalen Kantenschnitte an den Krystallen einer Substanz möglichen Flächen nennt man die Krystallreihe oder Formenreihe einer Substanz, und man kann den Satz aufstellen: Jede selbstständige chemische Verbindung besitzt ihre eigene Formenreihe, und nur regulär krystallisirende Verbindungen können gleiche Formenreihen haben.

Dieser Satz war die Grundlage der von Haüy begründeten Krystallographie; der erste Theil wurde durch die Entdeckung der Dimorphie, der zweite Theil durch die Entdeckung der Isomorphie erschüttert. Dieser fand bald wieder seine Geltung, als sich herausstellte, dass isomorphe Körper nur ähnliche Formenreihen haben, der erste Theil kommt neuerdings wieder zu Ehren, als von manchen, besonders O. Lehmann, die Ansicht vertreten wird, dass die verschiedenen Modifikationen eines dimorphen Stoffes ebensoviel verschiedene selbstständige chemische Körper darstellen.

Symmetriegrad. Die Krystalle sind in Hinsicht auf ihre physikalischen Eigenschaften und die Vertheilung der gleichen Flächen verschieden symmetrisch. Der Grad ihrer Symmetrie wird durch die Zahl der vorhandenen Symmetrieelemente bestimmt; als solche kommen in Betracht:

1) ein Centrum der Symmetrie;
2) eine oder mehrere Symmetrieaxen;
3) eine oder mehrere Symmetrieebenen.

Ein Centrum der Symmetrie ist vorhanden, wenn in den von einem Punkt des Krystallinnern ausgehenden Geraden die entgegengesetzten Richtungen gleichwerthig sind. Zu einer Krystallfläche ist dann immer eine ihr gleiche parallele Gegenfläche vorhanden.

Eine Symmetrieaxe ist vorhanden, wenn ein Krystall um eine Gerade so um $\frac{360^0}{n}$ gedreht werden kann, dass seine Flächen und Kanten nach der Drehung wieder mit gleichwerthigen Flächen und Kanten zusammenfallen, der Krystall also mit sich selbst wieder zur Deckung kommt. n kann gleich 2, 3, 4 oder 6 sein, so dass es nur zweizählige, drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieaxen giebt.

Eine Symmetrieebene ist vorhanden, wenn ein Krystall durch eine Ebene in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften getheilt werden kann.

Krystallklassen und Krystallsysteme. Alle die Krystallformen, welche den gleichen Symmetriegrad besitzen, fasst man in eine Klasse zusammen. Im ganzen sind 32 durch verschiedenen Symmetriegrad ihrer Formen unterschiedene Klassen möglich, von einigen derselben sind aber zur Zeit noch keine Vertreter bekannt.

Bei genauerer Betrachtung ergiebt es sich, dass zu verschiedenen Klassen gehörende Krystalle gewisse physikalische, besonders optische Eigenschaften gemeinsam haben und auf Axensysteme bezogen werden können, durch die für alle die gleiche Zahl von Symmetrie-Ebenen gelegt werden kann. Alle hierdurch verwandten Klassen fasst man in einen grösseren Verband zusammen, den man Krystallsystem nennt; die 32 Klassen vertheilen sich dann auf 6 Krystallsysteme. Ein Krystallsystem umfasst also alle Krystalle, durch deren krystallographisches Axensystem die gleiche Zahl von Symmetrie-Ebenen gelegt werden kann; und die Krystalle der verschiedenen, zu einem System gehörenden Klassen unterscheiden sich durch den höheren oder niederen Grad von Symmetrie, den sie nach der Vertheilung der gleichen Flächen besitzen.

Holoëder und Hemiëder. Die am höchsten symmetrischen Formen eines Systems pflegt man Vollflächner oder Holoëder zu nennen, weil an ihnen alle Flächen auftreten, die nach ihrem Parameterverhältniss und der Symmetrie des Axensystems möglich sind. Die an den Krystallen der andern Klassen eines Systems auftretenden Flächen haben immer die Lage der Flächen holoëdrischer Formen, die Zahl der gleichen Flächen ist aber häufig nur halb oder viertel so gross als bei jenen; solche heissen daher Halbflächner oder Hemiëder und Viertelflächner oder Tetartoëder. Die Vertheilung ihrer gleichen Flächen ist bestimmten Gesetzen unterworfen und ihre Form kann nach diesen Gesetzen von der der Holoëder abgeleitet werden. Diese Gesetze können allgemein in den Satz zusammengefasst werden: dass die Zerfällung einer Form in zwei oder vier Partialformen im Einklang mit der Symmetrie der ersteren Form zu erfolgen hat. Alle Krystalle, deren Formen nach dem gleichen Gesetz von den Holoëdern abgeleitet werden können, bilden für sich eine besondere Klasse, und die zu einer bestimmten Klasse eines Systems gehörenden Krystalle einer Substanz unterscheiden sich durch gewisse physikalische Eigenschaften von den Krystallen der andern Gruppen auch dann, wenn ihr Symmetriegrad durch die Vertheilung der Flächen nicht zum Ausdruck kommt. Am sichersten kann dieser meistens aus der Form und Lage der Aetzfiguren (siehe S. 83) erkannt werden.

Ausserdem kommt es vor, dass an einem Krystall, an einem hemiëdrischen sowohl als an einem holoëdrischen, die an einem Ende auftretenden Flächen unabhängig sind von denen am andern Ende, eine Erscheinung, die als Hemimorphie bezeichnet wird. Sie kann in den Systemen auftreten, deren holoëdrische Krystalle eine von den andern Symmetrie-Ebenen verschiedene Symmetrie-Ebene besitzen, also im hexagonalen, quadratischen, rhombischen und monoklinen System. Die beiden Hälften, in die ein Krystall durch diese Symmetrie-Ebene zerfällt würde, werden bei Hemimorphie physikalisch verschieden und können auch geometrisch verschieden werden. Die Hemimorphie

ist im innern Wesen der Krystalle begründet, sie äussert sich immer in gewissen physikalischen Eigenschaften, (z. B. in verschiedener elektrischer Erregbarkeit an beiden Enden, auch in der Form der Aetzfiguren) und findet bisweilen ihren Ausdruck in der Vertheilung der Flächen.

Eine Form, die nur von gleichwerthigen Flächen begrenzt wird, heisst eine **einfache Krystallform**, eine Form, die von ungleichwerthigen Flächen begrenzt wird, eine **Combination**. Die an einer Combination auftretenden Flächen gehören einfachen Formen an, die nach den Winkeln, die sie mit andern Flächen bilden oder nach ihrem Zonenverband bestimmt werden können. Eine einfache Krystallform ist je nach der Symmetrie des Systems und der Lage ihrer Flächen zu den Axen im Maximum von 48, im Minimum von nur einer Fläche begrenzt; die Formen der wenig symmetrischen Systeme können daher nur in Combinationen vorkommen.

Wir lassen nun eine Uebersicht über die Krystallsysteme und ihre 32 Klassen folgen[1]:

I. **Triklines Krystallsystem.** Drei ungleiche Axen (a, b, c), die sich unter schiefen Winkeln (α, β, γ) schneiden.

1) Hemiëdrische Klasse. Kein Element der Symmetrie. Unterschwefligsaures Calcium.
2) Holoëdrische Klasse. Centrum der Symmetrie. Kupfervitriol.

II. **Monoklines Krystallsystem.** Drei ungleiche Axen (a, b, c), zwei (a, c) schneiden sich unter schiefem Winkel (β), die dritte (b) ist senkrecht dazu.

3) Hemiëdrische Klasse. Eine Symmetrieebene. Tetrathionsaures Kalium.
4) Hemimorphe Klasse. Eine zweizählige Symmetrieaxe (b). Rohrzucker.
5) Holoëdrische Klasse. Eine Symmetrieebene, eine zweizählige Symmetrieaxe (b), ein Centrum der Symmetrie. Gyps.

III. **Rhombisches Krystallsystem.** Drei ungleiche Axen (a, b, c), die sich unter rechten Winkeln schneiden.

6) Hemiëdrische Klasse. Drei auf einander senkrechte zweizählige Symmetrieaxen. Bittersalz.
7) Hemimorphe Klasse. Eine zweizählige Symmetrieaxe, zwei Symmetrieebenen, die sich in jener unter 90° schneiden. Struvit.
8) Holoëdrische Klasse. Drei auf einander senkrechte zweizählige Symmetrieaxen, drei auf einander senkrechte Symmetrieebenen, Centrum der Symmetrie. Aragonit.

---

[1] Nach P. Groth, Uebersichtstabelle der 32 Abtheilungen der Krystallformen. Leipzig 1892. In dessen Physikalischer Krystallographie, 3. Aufl., 1894, sind die Krystalle auf 7 Krystallsysteme vertheilt, indem die hexagonalen Krystalle mit einer dreizähligen Symmetrieaxe (16. bis 22. Klasse) zu einem besonderen System, dem trigonalen, vereinigt wurden. Vergl. auch E. A. Wülfing, Tabellarische Uebersicht der einfachen Formen der 32 krystallographischen Symmetriegruppen. Stuttg. 1895.

IV. Quadratisches oder tetragonales Krystallsystem. Zwei gleiche unter 90° sich schneidende Nebenaxen (a, a), senkrecht dazu eine Hauptaxe (c).

9) Tetartoëdrische Klasse. Eine zweizählige Symmetrieaxe (c). Kein Beispiel bekannt.

10) Hemimorph-hemiëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c). Gelbbleierz (?).

11) Pyramidal-hemiëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), eine Symmetrieebene dazu senkrecht. Scheelit.

12) Sphenoidisch-hemiëdrische Klasse. 1 + 2 zweizählige Symmetrieaxen (c, a und a), zwei Symmetrieebenen, die sich unter 90° in der Verticalaxe schneiden. Kupferkies.

13) Trapezoëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), vier zweizählige Symmetrieaxen (horizontal). Schwefelsaures Strychnin.

14) Hemimorph-holoëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), vier Symmetrieebenen, die sich in jener schneiden. Succinjodimid.

15) Holoëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), vier zweizählige Symmetrieaxen (horizontal), vier sich in der verticalen Axe schneidende Symmetrieebenen und eine zu diesen senkrechte Symmetrieebene. Vesuvian.

V. Hexagonales Krystallsystem. Drei gleiche, unter 60° sich in einer Ebene schneidende Nebenaxen (a, a, a), senkrecht dazu eine Hauptaxe (c).

a) Formen mit dreizähliger Hauptaxe (c):

16) Hemimorph-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c). Ueberjodsaures Natron.

17) Rhomboëdrisch-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c) und ein Centrum der Symmetrie. Dioptas.

18) Trapezoëdrisch-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c) und drei zweizählige Symmetrieaxen (horizontal). Quarz.

19) Trigonal-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), eine dazu senktrechte Symmetrieebene. Kein Beispiel bekannt.

20) Hemimorph-hemiëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), drei Symmetrieebenen, die sich unter 60° in c schneiden. Turmalin.

21) Rhomboëdrisch-hemiëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), drei zweizählige Symmetrieaxen (horizontal), drei Symmetrieebenen, die sich unter 60° in c schneiden. Centrum der Symmetrie. Kalkspath.

22) Trigonal-hemiëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), drei zweizählige Symmetrieaxen (horizontal), eine Symmetrieebene horizontal, drei Symmetrieebenen vertical, sich in c unter 60° schneidend, Centrum der Symmetrie. Kein Beispiel bekannt.

b) Formen mit sechszähliger Hauptaxe (c).

23) Hemimorph-hemiëdr. Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c). Nephelin.

24) Pyramidal-hemiëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), eine Symmetrieebene dazu senkrecht. Apatit.

25) Trapezoëdrisch-hemiëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), sechs dazu senkrechte zweizählige Symmetrieaxen. Doppelsalz von rechtsweinsaurem Antimonyl-Baryum- und Kaliumnitrat.

26) Hemimorph-holoëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), sechs sich in c schneidende Symmetrieebenen. Jodsilber.

27) Holoëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), sechs dazu senkrechte zweizählige Symmetrieaxen, sechs in c unter 30° sich schneidende Symmetrieebenen, eine zu diesen senkrechte Symmetrieebene, Centrum der Symmetrie. Beryll.

VI. Reguläres Krystallsystem. Drei gleiche, aufeinander senkr. Axen (a, a, a).

28) Tetartoëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte zweizählige Symmetrieaxen (a), vier dreizählige Symmetrieaxen senkrecht auf Tetraëderflächen. Chlorsaures Natron.

29) Plagiëdrisch-hemiëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte vierzählige Symmetrieaxen (a), vier dreizählige Symmetrieaxen senkrecht auf Oktaëderflächen, sechs zweizählige Symmetrieaxen senkrecht auf Rhombendodekaëderflächen. Salmiak.

30) Pentagonal-hemiëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte zweizählige Symmetrieaxen (a), vier dreizählige Symmetrieaxen, senkrecht auf Oktaëderflächen, drei Symmetrieebenen (parallel den Würfelflächen). Centrum der Symmetrie. Schwefelkies.

31) Tetraëdrisch-hemiëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte zweizählige Symmetrieaxen (a), vier auf Tetraëderflächen senkrechte zweizählige Symmetrieaxen, sechs Symmetrieebenen (parallel den Rhombendodekaëderflächen). Fahlerz.

32) Holoëdrische Klasse. Drei vierzählige Symmetrieaxen, senkrecht auf Würfelflächen; vier dreizählige Symmetrieaxen, senkrecht auf Oktaëderflächen; sechs zweizählige Symmetrieaxen, senkrecht auf Rhombendodekaëderflächen. Drei Symmetrieebenen (parallel den Würfelflächen), sechs Symmetrieebenen (parallel den Rhombendodekaëderflächen). Centrum der Symmetrie. Granat.

Struktur der Krystalle. In einem Krystall sind die physikalischen Eigenschaften in derselben Richtung immer gleich, in verschiedenen Richtungen aber im allgemeinen verschieden und es giebt im Innern[1] eines Krystalls keinen

[1] In der äussersten Oberflächenschicht nur müssen die Eigenschaften etwas abweichend sein, da hier die Theilchen nach aussen von einem andern Medium begrenzt werden als nach innen.

Punkt, der vor den übrigen Punkten desselben physikalisch ausgezeichnet wäre; um jeden Punkt herum ist das physikalische Verhalten in unter einander parallelen und gleich gerichteten Geraden dasselbe, in verschieden gerichteten Geraden aber im allgemeinen verschieden [1]. Dies Verhalten weist darauf hin, dass die Krystalle einen regelmässigen Bau besitzen, und wir können es uns durch die Annahme erklären, dass die Anordnung der kleinsten Theilchen, oder der Schwerpunkte der kleinsten Theilchen, aus denen nach unserer Vorstellung ein Krystall aufgebaut ist, um einen Massenpunkt dieselbe ist, wie um jeden andern. Mit L. Sohncke [2] können wir dies durch den Satz ausdrücken: „In einem Krystall giebt es unzählig viele Punkte, um deren jeden die Massenvertheilung parallel einer beliebigen im Krystall gezogenen Richtung dieselbe ist, wie um jeden andern. Der Abstand zweier nächster solcher Punkte ist unmessbar klein".

Die unter Zugrundelegung dieser Annahme möglichen verschiedenen Anordnungen der Schwerpunkte (die regelmässigen Punktsysteme) lassen sich auf rein geometrischem Wege, ohne Rücksicht auf die Form der Krystalle, ableiten, und es ergiebt sich, dass im ganzen 65 von einander verschiedene regelmässige Punktsysteme denkbar sind, wenn man unter regelmässigem Punktsystem ein solches versteht, in welchem die von jedem Systempunkt nach allen übrigen Systempunkten gezogenen Linienbündel unter einander congruent sind. Solche Punkte, die wohl auch homologe Orte genannt werden, bilden ein parallelepipedisches Punktnetz oder Raumgitter, und jedes der 65 regelmässigen unendlichen Punktsysteme besteht aus mehreren in einander gestellten congruenten Raumgittern. Auf Grund der Hypothese von der regelmässigen Anordnung der Krystallelemente lassen sich nicht nur die Krystallsysteme, sondern auch die Hemiëdrien ableiten und manche Unterschiede, welche die Krystalle in physikalischer Beziehung zeigen, erklären, so dass man schliessen kann, dass das Bild, das wir uns von der Struktur der Krystalle machen, mit ihrem Bau doch wohl einige Aehnlichkeit haben muss. Allgemein lässt sich dies Bild durch den Satz ausdrücken:

„Ein Krystall (unendlich ausgedehnt gedacht) besteht aus einer endlichen Anzahl (1, 2, 3, ... n) ineinander gestellter regelmässiger unendlicher Punktsysteme, welche sämmtlich gleich grosse und gleichgerichete Deckschiebungen [3] besitzen. Diese ineinander

[1] So verhält es sich wenigstens im idealen Fall. Thatsächlich haben viele Krystalle, z. B. die mit Anwachskegel (vergl. unten S. 127), oder die isomorphen Schichtkrystalle nach unter einander parallelen und gleichgerichteten Geraden nicht dieselben physikalischen Eigenschaften, und in anderen ist ein Punkt, nämlich der, von dem aus das Wachsthum des Krystalls ausging, vor den anderen ausgezeichnet.

[2] Z. Kr. 14, 432.

[3] Das heisst: In denen die Punkte so angeordnet sind, dass die des einen Punktsystems durch geradlinige Parallelverschiebung des Systems mit denen des andern zur Deckung gebracht werden können.

stehenden Theilsysteme sind im allgemeinen nicht congruent, auch sind die Bausteine des einen im allgemeinen andere als die des anderen. Doch ist Congruenz der Bausteine der verschiedenen Theilsysteme nicht ausgeschlossen."

Da nun jedes der 65 regelmässigen unendlichen Punktsysteme selbst aus mehreren parallel ineinander gestellten congruenten Raumgittern besteht, und das in dem einen Theilsystem auftretende Raumgitter congruent sein muss mit jedem Raumgitter jedes andern Theilsystems (wegen Uebereinstimmung aller Deckschiebungen), so lässt sich ein Krystall in Hinsicht seiner theoretischen Struktur wie folgt definiren:

„Ein Krystall (unendlich ausgedehnt gedacht) besteht aus einer endlichen Anzahl parallel ineinander stehender congruenter Raumgitter".

Hierbei sind nur die Schwerpunkte der Krystallbausteine in Betracht gezogen; fasst man die Bausteine selber ins Auge, so sind sie nur je für ein Raumgitter nothwendig parallel und congruent; und nur je für ein (aus mehreren Raumgittern zusammengesetztes) regelmässiges unendliches Punktsystem, welches jetzt als Theilsystem auftritt, nothwendig congruent.

Die Theorie der Krystallstruktur ist besonders von L. Sohncke[1] ausgebildet und erweitert worden, während zuerst von Hessel (1830) das richtige Eintheilungsprincip entdeckt und alle 32 Krystallklassen abgeleitet worden waren, was aber fast ganz wieder in Vergessenheit gerathen war[2].

Ob die Krystallbausteine, mit denen wir uns die Punkte eines regelmässigen Punktsystems besetzt denken, als einfache chemische Moleküle, oder als ein Complex von mehreren solchen, den man dann wohl auch als *Krystallmolekül* oder *physikalisches Molekül* bezeichnet, anzunehmen seien, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Für einen bestimmten Fall, die Mischungen von KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$, hat kürzlich A. Fock[3] nachgewiesen, dass, wenn man sie als feste Lösungen betrachtet, und nach den Gesetzen, die für diese gelten, die Molekülgrösse bestimmt, das Molekül der festen Substanz mit dem einfachen chemischen Molekül identisch ist. Wenn es sich als zulässig erweisen sollte, isomorphe Mischungen als feste Lösungen zu betrachten (S. 101), so würde

[1] Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur. Leipzig, Teubner, 1879. Erweiterung der Theorie der Krystallstruktur. Z. Kr. **14**, 426. 1888. (Dieser Abhandlung sind die oben mitgetheilten Sätze entnommen.)

[2] Vergl. L. Sohncke, Z. Kr. **18**, 486—498. 1890. Ueber andere Theorien der Krystallstruktur vergl. A. Schönfliess, Krystallsysteme und Krystallstruktur. Leipzig 1891. E. von Fedorow, Theorie der Krystallstruktur. Z. Kr. **24**, 209; **25**, 113—224. Ferner: Bravais, Abhandlung über die Polyëder von symmetrischer Form. (1849) Ostwald's Klassiker Nr. 17. Axel Gadolin, Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Principe. (1867) Ostwald's Klassiker Nr. 75.

[3] A. Fock, B. B. **28**, 2734 und Z. Kr. **25**, 565.

sich hieraus ergeben, dass die Punkte in dem regelmässigen Punktsystem jener Krystalle durch einfache chemische Moleküle besetzt seien.

Nach der Sohncke'schen Theorie finden einmal alle bekannten (und auch alle als geometrisch möglich vorausgesehenen) Arten von Symmetrie ohne jede Ausnahme ihre unmittelbare Erklärung in der Struktur, ausserdem aber ist sie vielleicht geeignet, worauf Sohncke[1] ausdrücklich aufmerksam macht, auf die Constitution der Molekülverbindungen, die der Lehre von der constanten Valenz zu widersprechen scheinen, ein Licht zu werfen. Die Bausteine der verschiedenen in einem Krystall ineinander gestellten regelmässigen Punktsysteme können verschieden sein, die des einen andere als die des andern; daher könnten bei einem krystallwasserhaltigen Salz z. B. die Bausteine des einen Punktsystems aus Molekülen des wasserfreien Salzes, die des andern aus Wassermolekülen bestehen; bei einem Doppelsalz könnten Moleküle des einen Salzes die Bausteine des einen, Moleküle des andern Salzes die Bausteine des andern Punktsystems bilden. Die Bestandtheile der sogen. Molekülverbindungen wären also nicht zu einem chemischen Molekül vereinigt, vielmehr würde ein solcher Körper aus ungleichartigen Molekülcomplexen aufgebaut sein.

Flüssige Krystalle. Durch die Beobachtungen von O. Lehmann sind wir mit eigenthümlichen Gebilden bekannt geworden, die tropfbar-flüssig sind wie eine Flüssigkeit, aber Doppelbrechung zeigen wie ein Krystall und die mit gleichem Recht als fliessende Krystalle oder doppelbrechende Flüssigkeiten bezeichnet werden können. Dies Verhalten wurde bisher nur an einigen Kohlenstoffverbindungen beobachtet, namentlich an dem Benzoat des Cholesteryls[2], dem Azoxyphenetol, Azoxyanisol und einem Derivat des letzteren[3]; etwas consistentere, aber immer noch fliessend-weiche Krystalle bildet das ölsaure Kali[4]. In den vier ersteren Körpern ist die Cohäsion fast so gering wie in einer normalen Flüssigkeit, und wie eine solche bei dem bekannten Plateau'schen Versuche, nehmen auch sie, in einer Lösung frei schwebend, Kugelform an, kleinere Tropfen vereinigen sich zu grösseren, durch einen Druck werden sie deformirt, von gewöhnlichen Flüssigkeitstropfen aber unterscheiden sie sich dadurch, dass sie im polarisirten Licht zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz auf hellem Grunde erkennen lassen, wie centralfaserige Krystallaggregate.

Das ölsaure Kali scheidet sich aus Alkohol in spitzoktaëdrischen Krystallen aus, die dem quadratischen System angehören und einheitlich doppelbrechend

[1] Z. Kr. 14, 443. 1888.

[2] O. Lehmann, Ueber fliessende Krystalle. Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 462—472. 1889.

[3] Derselbe: Ueber tropfbarflüssige Krystalle. P. A. 40, 401—423. 1890. Ueber krystallinische Flüssigkeiten. P. A. 41, 525—537. 1890. Die Struktur krystallinischer Flüssigkeiten. Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 428—435. 1890.

[4] Ueber das Zusammenfliessen und Ausheilen fliessend-weicher Krystalle. Zeitschr. f. phys. Chemie 18, 91—96. 1895.

sind, aber trotz der regelmässigen Begrenzung durch den geringsten Druck sich deformiren lassen und zu grösseren Complexen zusammenfliessen, welche aber nicht als Aggregate erscheinen, sondern im polarisirten Licht vollständig einheitlich auslöschen und symmetrische, äussere Umgrenzung haben. Werden grössere Krystalle in zahlreiche kleine Fragmente zerquetscht, so nimmt jedes alsbald wieder vollkommen symmetrische Form an, um so rascher und vollkommener, je kleiner es ist. O. Lehmann vergleicht diesen Process mit dem, was man bei starren Krystallen als „Ausheilen" bezeichnet [1]. Während bei den fliessenden Krystallen hierzu die Oberflächenspannung direkt ausreicht, kann sich bei den starren Krystallen die Umbildung nur unter Vermittlung des Lösungsmittels vollziehen. Diesen Beobachtungen zufolge wäre somit die Krystallform einer Substanz das Produkt der Wirkung ihrer Oberflächenspannung mit den Kräften, welche die parallele Orientirung der Moleküle bewirken. Erstere sucht den Körper zur Kugel abzurunden, letztere verhindern dies und bewirken durch Parallelstellung der Moleküle, dass die Oberflächenspannung auf verschiedenen Theilen der Oberfläche verschiedene Werthe annimmt, wodurch die Bildung einer Kugel unmöglich wird. Bei den zuerst genannten ist die Verschiebungselasticität nahezu Null, die Oberflächenspannung überwiegt und formt die flüssigen Krystalle zu Kugeln.

Die Entdeckung dieser flüssigen Krystalle führte O. Lehmann [2] zu der folgenden, von der üblichen abweichenden Definition des Begriffes Krystall: „Krystall ist jeder chemisch homogene Körper, welcher bei Abwesenheit eines durch äussere oder innere Spannungen hervorgerufenen Zwanges anisotrop ist. Derselbe hat die Eigenschaft in übersättigter Lösung zu wachsen." In Rücksicht auf die Krystallstruktur meint O. Lehmann, dass das Wesentliche eines Krystalls nicht die regelmässige Anordnung der Moleküle zu einem regelmässigen Punktsystem sei, sondern die Anisotropie der Moleküle selbst, welche indirekt erst den regelmässigen Aufbau des Körpers zur Folge habe.

Weitere Betrachtungen haben O. Lehmann zu der Ansicht geführt, dass es nicht nur doppelbrechende, sondern auch einfachbrechende krystallinische Flüssigkeiten giebt, die dann als reguläre zu betrachten wären.

II. Entstehen und Wachsen der Krystalle [3].

Die physikalischen Eigenschaften der Krystalle sind, wie wir gesehen haben, in verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschieden, und es müssen sich diese Richtungen nicht nur in der gewordenen, sondern auch in der wer-

[1] Vergl. darüber unten S. 141.
[2] Ueber die Definition des Begriffes „Krystall". Zeitschr. f. Kryst. 18, 457 bis 463. 1890.
[3] Lit. darüber vergl. u. a.: Link, P. A. 46, 258. 1839. Schmidt, Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, 171. 1895. Frankenheim, P. A. 111, 1. 1860. Pasteur,

denden Form ausprägen; ein Krystall, der durch Anlagerung von Substanz sich vergrössert, wird daher nicht gleichmässig nach allen Richtungen wachsen, dann gäbe es ja eine Kugel, er wird vielmehr nur in gewissen Richtungen wachsen, nach andern nicht, und es ist zu erwarten, dass auch hierbei gleiche Richtungen gleiches, ungleiche Richtungen ungleiches Verhalten zeigen. Hierin beruhen die mannigfachen Wachsthumserscheinungen der Krystalle.

Ueber die Entstehung der Krystalle wissen wir nur wenig; wir wissen nicht, wodurch die Theilchen zu dem regelmässigen Gebilde eines Krystalls zusammengeführt werden, wir können nur einige Erscheinungen verfolgen, die diesem Vorgang bisweilen vorausgehen, wir können ferner einige Angaben darüber machen, in welchem Zustand die Lösung, in der ein solcher Vorgang sich abspielt, sich befindet, wir können auch die Art und Weise, wie ein Krystall wächst, auf bestimmte Ursachen zurückzuführen, aber das eigentliche Wesen des ganzen Vorgangs ist uns nicht bekannt.

Zustand der Lösung bei Beginn der Krystallisation. Soll aus einer Lösung Substanz sich ausscheiden, so muss die Lösung für diese Substanz übersättigt sein, denn andernfalls fiele jeder Grund zu einer Ausscheidung fort[1]. Eine solche Lösung kann, wie wir gesehen haben, lange Zeit übersättigt bleiben, ohne dass es zu einer Ausscheidung käme, es kann aber auch die Uebersättigung zu einer baldigen Krystallisation führen; dann zeigen sich plötzlich hier und da Kryställchen, deren weitere Zunahme wir wohl bemerken, deren Entstehung aber trotz der sorgfältigsten Beobachtung uns entgangen war; an einer Stelle, die eben noch durch nichts von der Umgebung sich unterschied, befindet sich plötzlich ein wachsender Krystall.

Die Entstehung der Krystalle wird uns immer verborgen bleiben, wir können sie uns aber durch die Annahme erklären, dass in der Lösung befindliche kleinste Theilchen der Verbindung zufällig, d. h. durch Bewegung in der Lösung, eine solche Lage zu einander annehmen, dass sie sich zu einem grösseren Theilchen, eben den Krystall, vereinigen können. Ein solches Vereinigungsvermögen müssen wir den kleinsten Theilchen zuerkennen, wenn wir uns über den Vorgang der Krystallisation überhaupt eine Vorstellung machen wollen. Mit dieser Anschauung über die Entstehung der Krystalle befindet

---

C. r. **43**, 795. 1856. P. A. **100**, 161. 1856. P. A. **109**, 529. 1860. H. Vogelsang, Die Krystalliten. H. Behrens, Die Krystalliten. 1874. Knop, Molekularconstitution und Wachsthum der Krystalle. O. Lehmann, Z. Kr. **1**, 463. 1877 und Molekularphysik 1888—1889. H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. 3. Aufl. S. 27—64.

[1] Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Ausscheidung keine elektrolytische sei; eine solche hat Uebersättigung nicht zur nothwendigen Voraussetzung. Der Vorgang ist hier so zu erklären, dass den in der wässerigen Lösung enthaltenen Metallionen durch den elektrischen Strom ihre Elektricität entzogen wird, wodurch sie zu freiem Metall werden, das sich niederschlägt.

sich die Thatsache in Einklang, dass in ruhig stehenden Flüssigkeiten eher Uebersättigung eintritt als in bewegten, in einer kleinen Menge von Flüssigkeit eher als in einer grossen, dass die Uebersättigung durch einen Krystall der gelösten Verbindung aufgehoben wird und dass Krystallisation um so mehr verzögert wird, je zäher die Lösung ist. Ob die gelösten kleinsten Theilchen die chemischen Moleküle, oder aus einer Anzahl dieser zusammengesetzte „Flüssigkeitsmoleküle" seien, ist noch nicht entschieden; ohne uns mit den Erfahrungen in Widerspruch zu setzen, können wir das erstere annehmen.

Vorgänge, die der Krystallbildung vorausgehen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Vorgänge der Krystallisation bis in die ersten Stadien hinein zu verfolgen. Ein positives allgemeines Resultat haben sie bisher nicht gehabt, und es ist ein solches auch nicht zu erwarten, wenn unsere eben entwickelte Anschauung über die Entstehung der Krystalle zutreffend ist, denn die Theilchen, die nach unserer Annahme in der Lösung enthalten sind, werden auch für die stärksten Vergrösserungen unsichtbar bleiben. Gelänge es, diese sichtbar zu machen, so könnten wir ihre Bewegungen und ihre Vereinigung zu einem Krystall verfolgen, und das Räthsel der Krystallbildung wäre gelöst. Alles was man in dieser Richtung bis jetzt beobachtet hat, ist eine manchmal eintretende Tröpfchenbildung innerhalb einer Flüssigkeit. Da aber diese Tröpfchen nichts anderes sind als Tröpfchen übersättigter Lösung, so kommen wir durch ihre Beobachtung um keinen Schritt vorwärts, denn das einzige Neue liegt darin, dass das, was sonst in einem grösseren Raum sich abspielt, hier in einem kleineren Raum vor sich gehen kann. Immerhin verdient diese Erscheinung einige Beachtung.

Wenn eine Flüssigkeit mit einer andern nur in beschränktem Grade mischbar, d. h. in ihr nur beschränkt löslich ist, so wird sie bei einer bestimmten Temperatur eine gewisse Menge davon lösen; ändert sich dann die Temperatur in entsprechendem Sinn, so kann Uebersättigung eintreten, die in der Weise zur Erscheinung kommt, dass sich in der gesättigten Lösung Tröpfchen ausscheiden, in denen beide Flüssigkeiten in andern Verhältniss gemischt sind, als in jener. Dasselbe tritt ein, wenn die eine Flüssigkeit eine wässerige Salzlösung, die andere etwa Alkohol ist. Versuche hierüber sind von Frankenheim[1], O. Lehmann, J. Traube, O. Neuberg und andern angestellt worden und sie haben ergeben, dass, wenn z. B. zu einer wässerigen Lösung von Bittersalz, Zinkvitriol, Alaun, Natriumphosphat u. s. w. Alkohol zugesetzt wird, sich Tröpfchen ausscheiden, die aus concentrirter Lösung mit wenig Alkohol, oder aus Alkohol mit wenig Salzlösung bestehen. Nach längerem Stehen vereinigen sich die Tröpfchen zu Flüssigkeitsschichten, von denen die

[1] P. A. 111, 6. 1860.

eine (obere) entsprechend aus Alkohol mit wenig Salzlösung, die andere (untere) aus concentrirter Salzlösung mit wenig Alkohol besteht und aus der nun, wie aus jeder andern übersättigten Lösung, Substanzausscheidung erfolgen kann. Nach einer älteren Beobachtung von F. Link soll auch kohlensaurer Kalk bei seiner Fällung zunächst in Form von kugelförmigen Körpern sich ausscheiden, die keineswegs starr und hart sind, sondern deutlich ineinander übergehen und zusammenfliessen und aus denen sich erst allmählich kleine Rhomboëder herausbilden. Ob aber diese Tröpfchen, die in ähnlicher Weise auch bei andern schwer löslichen Niederschlägen entstehen, mit den ersteren auf eine Stufe zu stellen seien, erscheint doch fraglich, es ist auch die andere Auffassung möglich, dass bei der Fällung die schwer lösliche Verbindung, hier $CaCO_3$, in Form eines feinen Pulvers sich abscheidet, dessen Körnchen wegen ihrer Kleinheit irgend eine Begrenzung nicht erkennen lassen, und die aus demselben Grund, ähnlich wie feine Staubtheilchen, zu kleinen Häufchen sich zusammenballen; in einem solchen Tröpfchen fängt dann irgend ein Körnchen an, sich zu vergrössern, zehrt hierbei die andern kleineren Körnchen auf, und aus dem kugelförmigen Häufchen wird ein scharf begrenztes Kryställchen. Aus dieser Herausbildung von Kryställchen aus einem feinpulverigen Niederschlag erklärt sich die bekannte Thatsache, dass solche Niederschläge nach längerem Stehen sich besser filtriren lassen, als direkt nach Eintritt der Reaktion.

Besonders eingehend sind die Tröpfchenausscheidungen in Schwefellösungen von verschiedenen Forschern untersucht worden; die ersten Versuche darüber hat Frankenheim mitgetheilt, von Vogelsang wurden sie wiederholt und erweitert, und die neuen Beobachtungen führten ihn zur Aufstellung seiner „Krystallitentheorie", die späterhin von Behrens etwas modificirt wurde und im wesentlichen in der Annahme gipfelt, die Tröpfchen seien „mit einem gewissen Vorrath an regelmässig vertheilter oder angehäufter Molekularbewegung (Krystallisationskraft) ausgestattet, welche sie befähigt, einander anzuziehen, sich regelmässig zu gruppiren, zu vereinigen oder umzugestalten. Die innere Molekularbewegung oder die entsprechende Anziehung ist also nicht nach allen Richtungen gleich, jedoch sind die Intensitäten im allgemeinen symmetrisch vertheilt."

Was sich hierüber beobachten lässt, ist kurz folgendes: Ueberlässt man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff gemischt mit einer Lösung von Canadabalsam und Schwefelkohlenstoff auf einem Objektträger der Verdunstung, so beginnt, wenn das Verhältniss von Schwefel zu Canadabalsam richtig getroffen war, am Rande allmählich die Abscheidung kleiner gelber Kügelchen, die in lebhafter Strömung nach der Mitte zu getrieben werden, wo sie anfangs wieder verschwinden, indem sie vom Schwefelkohlenstoff wieder aufgelöst werden. Mit fortschreitender Verdunstung entstehen auch im Innern

der Flüssigkeit solche Tröpfchen, die Flüssigkeit wird immer zäher, die Bewegung der Tröpfchen immer mehr gehindert und schliesslich liegen sie unbeweglich in dem fest gewordenen Balsam. Diese kugeligen Ausscheidungen sind zunächst übersättigte Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und um so flüssiger, je mehr Schwefelkohlenstoff, um so zäher, je weniger davon sie enthalten. Zuletzt sind es starre, hell durchscheinende, einfach brechende, also wohl amorphe Kügelchen, entweder von reinem Schwefel oder einer festen Lösung von Schwefel und wenig Schwefelkohlenstoff. Vogelsang nennt solche Kügelchen Globuliten (Fig. 18).

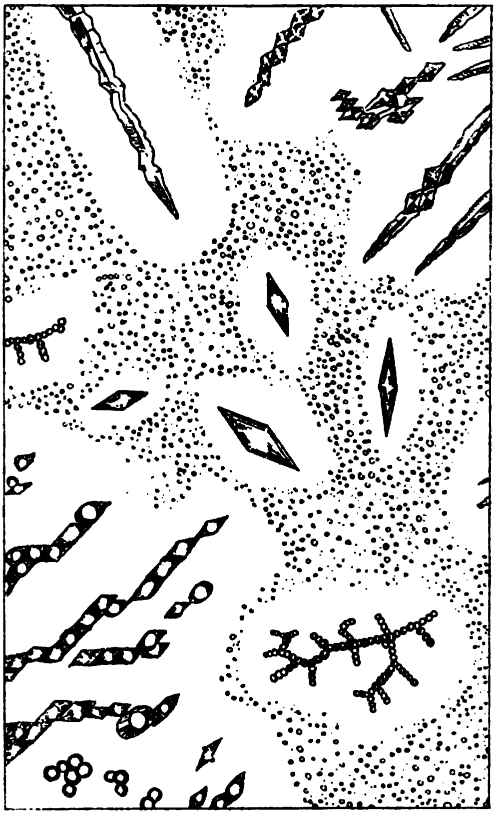


Fig. 18.
Globuliten, Margariten und Krystalle von Schwefel[1].

Manchmal wird in den Präparaten aller Schwefel in Gestalt solcher Globuliten abgeschieden, in der Regel aber lassen sich noch andere Vorgänge verfolgen. Oft vereinigen sich mehrere kleine Tröpfchen zu einem grösseren Tropfen, der dann in der Regel beim Erstarren, im Gegensatz zu den Globuliten, krystallinisch und daher trüb wird. Oder es reihen sich die Tröpfchen, ohne ineinander zu verfliessen, perlschnurartig aneinander, jedes aber behält beim Erstarren seine Beschaffenheit bei; in dieser Weise aneinander gereihte Globuliten nennt Vogelsang Margariten (Fig. 18, rechts unten).

Bisweilen auch ordnen sich die kugelförmigen Körperchen nach bestimmten Richtungen an, so dass sie etwa nach zwei auf einander senkrecht stehenden Richtungen gruppirt sind, dann aber sind die einzelnen Theilchen nicht mehr einfachbrechend, sondern doppelbrechend, aus der Aneinanderreihung der Kügelchen sind symmetrische Wachsthumsformen entstanden, die, wenn noch

[1] Nach einem Präparat des Verfassers gezeichnet von Herrn M. Schwarzmann.

Bewegung in dem zähen Balsam möglich ist, bald jede Rundung verlieren und von scharfen Ecken und Kanten begrenzt werden.

Wegen dieser Vereinigung zu symmetrischen Formen hatte Vogelsang nicht nur den starren Globuliten, sondern sogar den noch flüssigen Tropfen Axen maximaler Anziehung zugeschrieben, „welche auf einander senkrecht stehen oder doch unter gleichen Winkeln gegen einander und gegen eine vierte Hauptaxe geneigt sind.“ Dem gegenüber vertritt O. Lehmann die gewiss richtige Ansicht, dass die Vereinigung der Globuliten nicht durch bestimmte, ihnen innewohnenden und nach drei oder vier Richtungen wirkende Anziehungskräfte, sondern vielmehr durch die Strömungen in der Flüssigkeit herbeigeführt werden. So lange die Globuliten als solche, d. h. als amorphe starre Tröpfchen vorhanden sind, ist ihre Vereinigung unregelmässig, sie bilden die Margariten; sobald sie aber krystallinisch und damit doppelbrechend geworden sind, sind aus den richtungslosen Körperchen solche geworden, in denen Richtungen herrschen und dies äussert sich dann, dass von nun ab die Theilchen sich regelmässig anlagern, die Körperchen verhalten sich wie Krystalle und die noch flüssigen Tröpfchen verhalten sich ihnen gegenüber wie eine übersättigte Lösung oder eine überkaltete Schmelze. Kommt ein solches übersättigtes Tröpfchen mit krystallisirtem Schwefel in Berührung, einerlei, ob er ein krystallinisch gewordener Globulit oder ein mehr oder weniger regelmässiger Krystall ist, so wird sein Inhalt diesem einverleibt, indem das Tröpfchen, wenn es nur wenig übersättigt ist, allmählich kleiner wird und verschwindet, während der Krystall wächst, oder indem es, wenn es stark übersättigt ist, sofort krystallinisch erstarrt, wobei es von dem Krystall in der Weise beeinflusst wird, dass in beiden gleiche Richtungen parallel werden, also z. B. beide gleiche Auslöschungsrichtungen haben; der Krystall ist eben in das Tröpfchen hinein gewachsen. Die ganze Erscheinung ist also kurz die, dass sich in einer solchen Lösung von Schwefel und Canadabalsam in Schwefelkohlenstoff übersättigte Tröpfchen einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bilden, die durch die Strömungen in der Flüssigkeit in Bewegung gesetzt werden und entweder den gleichzeitig oder später entstandenen Schwefelkrystallen Nahrung zuführen, oder für sich krystallinisch erstarren, oder endlich als amorphe strukturlose Kügelchen fest werden. Letzteres nennt Vogelsang Globuliten, während er unter dem Namen Krystalliten die erwähnten verschiedenen Aggregationsformen und die Globuliten selbst zusammenfasst. Wir betrachten die Globuliten nicht, wie Vogelsang, als Krystallembryonen, in denen schon Richtungen ausgeprägt sind, sondern einfach als Tröpfchenausscheidungen in einer Flüssigkeit, und können den Zustand eines erstarrten Globuliten als feste Lösung bezeichnen.

Ganz analoge Gebilde wie diese finden sich vielfach in Schlacken und in natürlichen Gesteinsgläsern und man wird wohl nicht irr gehen, wenn man

sie ihrer Natur und Entstehung nach mit jenen in eine Reihe stellt. Die in den Hüttenschlacken zu beobachtenden Globulite und Margarite bestehen nach Untersuchungen von Vogt[1] nicht aus Silicat, wie Vogelsang glaubte, sondern aus regulär krystallisirendem Monosulfid (CaS, (Ca, Mg)S (Ca, Mn)S, MnS, ZnS u. s. w.), das sich immer zuerst ausscheidet, früher als die Silicate und früher als Spinell.

Nach dem Gesagten können wir also wohl die Vergrösserung der Krystalle, nicht aber ihre Entstehung beobachten, weil die Theilchen, aus deren Vereinigung nach unserer Vorstellung ein Krystallkeim hervorgeht, so klein sind, dass wir sie durch keine bis jetzt erreichbare und vielleicht mögliche Vergrösserung sichtbar machen können. Alles, was wir über die Entwickelung der Krystalle wissen, bezieht sich auf ihre Vergrösserung, auf ihr Wachsthum.

Wachsthum der Krystalle. Ideale und verzerrte Krystalle. Das Wachsthum der Krystalle wird von mancherlei Faktoren beeinflusst, die zum Theil in der Natur der Krystalle, zum Theil in der Beschaffenheit ihrer Lösung liegen.

Ein Krystall wächst durch Anlagerung (Apposition) von Substanz, die er der umgebenden Lösung entnimmt und sich in dünnen auf einander folgenden Schichten anlagert. Hierdurch nimmt die Uebersättigung der Lösung rings um den wachsenden Krystall ab, das specifische Gewicht der Lösung wird hier geringer als in einiger Entfernung von dem Krystall. Die leichter gewordene Flüssigkeit steigt nun in die Höhe und wird von der von unten nachdringenden schwereren übersättigten Flüssigkeit wieder ersetzt, aus der der Krystall zur weiteren Vergrösserung Substanz entnimmt. So erzeugt ein wachsender Krystall eine Strömung in der Lösung und ist von einem Hof von wenig oder gar nicht mehr übersättigter Lösung (*Krystallisationshof*) umgeben. War es in der Flüssigkeit zu Tröpfchenausscheidungen gekommen, so fehlen diese in jenem Hof (Fig. 18), weil sie hier in der verdünnteren Lösung wieder aus einander fliessen, wenn sie nicht etwa vorher von schnell vorschiessenden Krystallspitzen erreicht und durch sie in der vorher geschilderten Weise zur Erstarrung gebracht werden.

Die durch das Wachsen der Krystalle in einer Lösung erzeugten Strömungen werden gleichzeitig noch vermehrt durch die bei der Krystallisation frei werdende Wärme. Hierdurch wird die Lösung rings um den Krystall wärmer und leichter und strebt noch mehr von dem Krystall weg in die Höhe.

Durch diese Strömungen in der Lösung wird die Ausbildung der wachsenden Krystalle beeinflusst, um so mehr, je stärker, um so weniger, je schwächer die Strömungen sind, am wenigsten, wenn die Strömungen schwach sind und alle

[1] Beiträge zur Kenntniss der Gesetze der Mineralbildung in Schmelzmassen. S. 254. Kristiania 1892.

Seiten des Krystalls gleichmässig von der Lösung umspült werden. In diesem Falle wird dem Krystall an allen Seiten gleichmässig Nahrung zugeführt und er kann nach den krystallographisch gleichen Richtungen gleichmässig wachsen, so dass alle physikalisch gleiche Flächen auch geometrisch gleich, die ganze Form ideal regelmässig wird. Ein so gewachsenes reguläres Oktaëder (Fig. 19) ist dann thatsächlich von 8 gleichseitigen Dreiecken, ein Würfel (Fig. 20) von 6 gleichen Quadraten begrenzt. Die Bedingungen für solch gleichmässiges Wachsthum sind in der Natur nur selten vorhanden und im Laboratorium nur durch besondere Vorrichtungen zu erzielen. Man erreicht dies dadurch, dass man die Krystalle in einem möglichst geringen Temperaturschwankungen unterworfenen Raume in ihrer Lösung schwebend wachsen lässt, entweder indem man die Lösung durch Zusatz von Gelatine oder dergleichen zähflüssig macht, so dass die Krystalle in jeder Höhe schweben können und die Strömungen sehr geschwächt werden, oder indem man die Krystalle aufgehängt wachsen lässt und öfters umwendet; letzteres ist nöthig, weil die Krystalle sonst birnförmig werden, unten dicker als oben. In beiden Fällen aber wird die Form doch nur selten ganz ideal, weil das Lösungsmittel nie ganz gleichmässig um den Krystall vertheilt ist. Am vollkommensten wird dies erreicht durch continuirliche Bewegung von Lösung und Krystall, wenn dafür gesorgt wird, dass die Krystalle in stets wechselnder Lage von der Lösung bespült werden. So bekommt man bekanntlich bei der mikrochemischen oder der Krystallanalyse meist die besten, oft modellartig scharf ausgebildeten Kryställchen, wenn man die übersättigte Lösung durch Rühren in Bewegung bringt. Um auch grössere, möglichst ideal ausgebildete Krystalle zu erzielen, hat L. Wulff[1] besondere, continuirlich rotirende Apparate construirt, die aber nur dann Erfolg versprechen, wenn die Krystalle leicht in der Flüssigkeit schweben können, ihre Lösungen also entweder, wie die von Zucker,

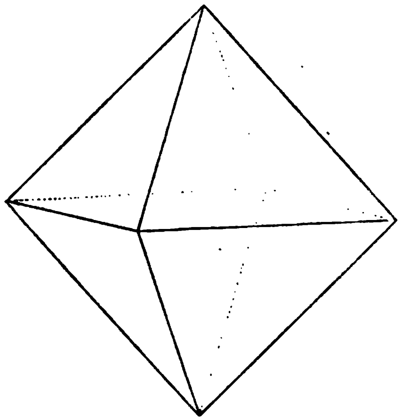


Fig. 19. Ideales Oktaëder, durch allseitig gleichmässige Stoffzufuhr gewachsen.

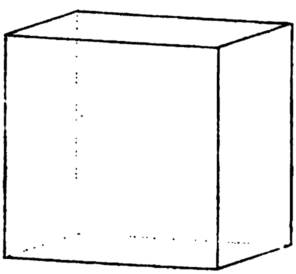


Fig. 20. Idealer Würfel, durch allseitig gleichmässige Stoffzufuhr gewachsen.

[1] Z. Kr. 11, 120—132. 1886.

consistent sind, oder durch Zusatz von Gelatine und dergleichen consistent gemacht worden sind. In der Natur findet man entsprechend Krystalle mit annähernd ideal regelmässiger Form eingewachsen in den Porphyren und in thonigen, nachgiebigen Gesteinen, überhaupt unter den eingewachsenen Krystallen.

Wird dagegen ein wachsender Krystall nicht an allen Seiten gleichmässig von der Lösung umspült, so kann ihm seine Nahrung nicht von allen Seiten gleichmässig zugeführt werden, er vergrössert sich in Folge dessen in gleichen Richtungen ungleichmässig und seine Form wird, wie man wohl sagt, verzerrt, d. h. physikalisch und krystallographisch gleiche Flächen sind geometrisch verschieden, die Flächen eines Würfels z. B. können ungleiche Rechtecke, die eines Oktaëders Fünf- oder Sechsecke werden. Immer beruht diese Verschiedenheit nur in der äusseren Form, physikalische Unterschiede werden durch die ungleichmässige Ausdehnung nicht hervorgerufen. Solche Verzerrungen entstehen fast immer, wenn die Krystalle auf einer Fläche ruhend sich vergrössern, ihre

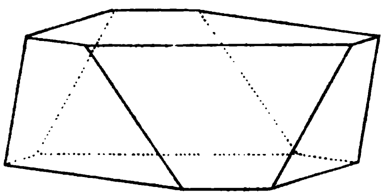


Fig. 21. Oktaëder, auf einer Oktaëderfläche liegend gewachsen (Alaun).

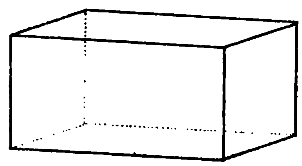


Fig. 22. Würfel, auf einer Würfelfläche liegend gewachsen (chlorsaures Natron).

Entwicklung lässt sich deshalb am besten an den auf dem Boden einer Krystallisierschale wachsenden Krystallen verfolgen.

Stellen wir uns vor, ein würfliger Krystall z. B. von chlorsaurem Natron (Fig. 22) oder ein oktaëdrischer z. B. von Alaun (Fig. 21) liege auf einer seiner Flächen auf dem Boden einer Krystallisirschale in seiner Lösung und wachse. Dann wird, wie leicht einzusehen, die Lösung rings an seinen Seiten schneller circuliren als oben über der horizontal liegenden Auflagerungsfläche. Die durch Substanzabgabe an den Krystall leichter gewordene Lösung steigt nach oben empor und von unten her dringt schwerere Lösung ihr nach, so dass an den Seiten dem Krystall in einem fortwährenden Strom neue Nahrung zugeführt wird. Ueber der horizontalen Fläche wird die Lösung gleichfalls durch Substanzabgabe an den Krystall leichter, ihr Auftrieb über der horizontalen Fläche ist aber geringer als an den Seiten, zudem wäre die etwa von den Seiten her zudringende schwerere Lösung durch die von unten her aufsteigende leichtere Lösung etwas verdünnt, so dass die Nahrung nicht nur langsamer, sondern auch in weniger übersättigter Lösung zugeführt wird. Der Krystall wächst deshalb nach den Seiten schneller als nach oben, d. h. er wird

nach der Auflagerungsfläche tafelig. Deswegen sind alle auf einer Würfelfläche gewachsenen Krystalle von chlorsaurem Natron, alle auf einer Oktaëderfläche gewachsenen Krystalle von Alaun nach der Auflagerungsfläche mehr oder weniger tafelig, und dies ist überhaupt ganz allgemein der Fall bei den unter ähnlichen Bedingungen gewachsenen Krystallen.

Wir hatten vorausgesetzt, dass dem Krystall rings an den Seiten die Lösung gleichmässig zugeführt wird. Ist dieses nicht der Fall, sind die Strömungen auch an den Seiten ungleichmässig, vielleicht weil hier in grösserer, dort in geringerer Entfernung andere wachsende Krystalle liegen, so erfolgt auch hier ungleichmässige Vergrösserung, der Krystall wird noch stärker verzerrt; Würfel von chlorsaurem Natron können auf diese Weise zu langgestreckten Säulen werden.

Derartige verzerrte Krystalle, Formen, an denen physikalisch gleiche Flächen geometrisch verschieden erscheinen, sind unter den Mineralien ganz ausserordentlich häufig, und die gleiche Form tritt oft in der mannigfaltigsten Gestalt auf, es braucht nur an die eingewachsenen Krystalle von Magneteisen und die aufgewachsenen Krystalle von Quarz erinnert zu werden.

Wenn man das Wachsen hemimorpher Krystalle unter dem Mikroskop verfolgen kann, so kann man oft sehen, dass sich das eine Ende mit andern Flächen umgiebt als das andere; beide Enden sind physikalisch verschieden und deswegen sind die Flächen des einen Ende verschieden von denen des andern. Verschieden ist auch die Wachsthumsgeschwindigkeit des Krystalls an beiden Enden; man kann manchmal beobachten, dass hemimorphe Krystalle an einem Ende stark wachsen, am andern aber fast unverändert bleiben[1], während doch die Beschaffenheit der Lösung überall die gleiche ist. Bei geringen Temperaturdifferenzen kann sogar das eine Ende wachsen, während das andere durch die Lösung wieder aufgelöst wird; die an hemimorphen Krystallen bisweilen auftretende Rundung des einen Ende ist vielleicht gerade hierauf zurückzuführen.

Aufbau der Krystalle aus Anwachskegeln[2]. Wenn ein Krystall wächst, so geschieht dies durch Ablagerung von Substanz an seiner Oberfläche; parallel zu Krystallflächen lagert sich Schicht auf Schicht ab, deren Ausdehnung mit der Grösse des Krystalles zunimmt. Ein solcher Krystall erscheint alsdann als ein Complex von Pyramiden, deren Basis eine Krystallfläche ist, und deren Spitze da liegt, wo die Fläche zuerst aufgetreten ist, bei idealen Krystallformen also in der Mitte. Diese Pyramiden nennt F. Becke Anwachskegel, C. Klein Anwachspyramiden. Die Zahl der Anwachskegel entspricht der Zahl der Flächen, parallel zu denen sich während des Wachsens Substanz angelagert hat. Ein

[1] O. Lehmann, Molekularphysik I, S. 296—300.

[2] F. Becke, Der Aufbau der Krystalle aus Anwachskegeln. „Lotos“ 1894. Neue Folge Bd. 14.

rhombischer Krystall z. B., der von Prisma und Basis begrenzt ist, besteht aus sechs Anwachskegeln (Fig. 23), ein reguläres Oktaëder aus acht, wenn es schwebend, aus nur sieben, wenn es auf einer seiner Flächen liegend gewachsen ist, da sich an der Auflagerungsfläche nicht regelmässig Substanz ablagert.

Ebenso wie Krystallflächen gleich und verschieden sein können, sind auch die Anwachskegel gleich und verschieden, und zu gleichen Flächen gehören gleiche, zu verschiedenen verschiedene Anwachskegel.

In dem Aufbau der Krystalle aus Anwachskegeln finden manche eigenartige an Krystallen zu beobachtende Erscheinungen ihre Erklärung, wie die in verschiedenen Anwachskegeln ungleichmässige Vertheilung von Einschlüssen z. B. in Chiastolith, die verschiedene Färbung in verschiedenen Anwachskegeln[1] (manche nehmen leicht Farbstoff auf, andere nicht), die verschiedene Form und Anordnung der Aetzfiguren in dem Bezirk einer angeschliffenen Fläche bei Flussspath[2], die Abhängigkeit der optisch-anomalen Erscheinungen isomorpher Mischkrystalle von der Symmetrie der den Anwachskegel nach aussen begrenzenden Krystallfläche[3], die auf verschiedene chemische Zusammensetzung der Anwachskegel zurückzuführende sogenannte Sanduhrform von Augit[4] und andern isomorphen Mischkrystallen.

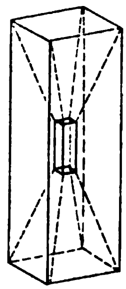


Fig. 23.
Aufbau eines Krystalls aus Anwachskegel.

Besondere Wachsthumsformen. Von grossem Einfluss auf die Ausbildung der Krystalle ist ferner die Geschwindigkeit, mit der sie wachsen. Wir haben bisher vorausgesetzt, dass sie in gleichmässig bewegter oder in ruhig stehender Lösung langsam wachsen, und gesehen, dass unter diesen Umständen von ebenen Flächen begrenzte Krystalle entstehen, die sich höchstens nur durch ungleiche Ausdehnung physikalisch gleicher Flächen von ihrer idealen Form unterscheiden. Wenn sie dagegen in ruhig stehender Lösung schnell wachsen, so lagert sich häufig an den Ecken mehr Substanz ab als in der Mitte, die Krystalle wachsen an einigen Punkten viel schneller als an andern dazwischen liegenden, und es entstehen die mannigfaltigen Krystallgebilde, die man als Wachsthumsformen der Krystalle zu bezeichnen pflegt. Sie unterscheiden sich von einheitlichen Krystallen nur durch ihr Aeusseres, nicht in den physikalischen Eigenschaften.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Bedingungen zu verfolgen, unter denen die Wachsthumsformen sich bilden, und O. Lehmann, der sich beson-

---

[1] O. Lehmann, Ueber künstliche Färbung von Krystallen. Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 552. 1891. Vergl. oben S. 100.

[2] F. Becke, T. M. M. 11, 350. 1890.

[3] R. Brauns, Die optischen Anomalien der Krystalle. S. 254. Preisschrift d. Fürstl. Jablonowski'schen Gesellsch. Leipzig 1891.

[4] J. Blumrich, T. M. M. 13, 239—254. 1893.

ders eingehend hiermit beschäftigt hat, fasst das Resultat der vorliegenden Beobachtungen in folgende Worte zusammen[1]:

„Ist eine Substanz in einer Flüssigkeit gelöst, und scheidet sich in Folge der Entziehung des Lösungsmittels in Krystallen aus, so nehmen diese eine um so unregelmässigere Form an, je rascher ihre Bildung vor sich geht, je zäher die Lösung und je schwieriger die Substanz selbst löslich ist. Statt dass sich nämlich der Krystall wie bei normalem Wachsthum durch ebene Flächen begrenzt, die nirgends einspringende Winkel bilden, treten in diesem Falle die Ecken sehr bald weit über die übrige Masse hervor, und zwar mit abnehmend beschleunigter Geschwindigkeit. Weiter setzen sich an die hierdurch entstandenen Aeste secundäre an, an diese wieder tertiäre und so fort, so dass nun der Krystall entweder nur von krummen Flächen begrenzt wird, oder von solchen ebenen, welche auch einspringende Winkel bilden. Die Struktur bleibt hierdurch durchaus regelmässig, denn stellt man die Bedingungen des normalen Wachsthums her, so füllen sich die Lücken bald wieder aus, und es entsteht aus dem anfänglichen Krystallskelett ein vollkommen regelmässiger Krystall, der sich höchstens durch zufällig übriggebliebene Höhlungen (Flüssigkeitseinschlüsse) von einem normal gewachsenen unterscheidet".

Dass es ausserdem auch auf den Bewegungszustand der Lösung ankommt, davon kann man sich leicht überzeugen. Man bringe auf zwei Objektträger je einen Tropfen einer gesättigten Lösung irgend einer geeigneten Verbindung, z. B. Kalisalpeter[2], breite sie gleichmässig aus und überlasse sie der Verdunstung; sobald dann am Rand Substanz sich ausscheidet, rühre man in dem einen Tropfen herum, während man den andern ruhig stehen lässt. Im ersteren scheiden sich dann vorwiegend isolirte, scharf ausgebildete Kryställchen aus, im andern vorwiegend Wachsthumsformen.

Die Bedingungen für das Auftreten der Wachsthumsformen liegen demnach:

1) in der Natur der Substanz, sobald diese dazu neigt, nadelige Krystalle zu bilden;

2) in der Geschwindigkeit des Wachsthums;

3) in der Zähigkeit der Lösung, oder, was im Effekt dasselbe ist, in nur sehr schwachen Diffusionsströmungen um den wachsenden Krystall, so dass die Verdünnung, die er in der Lösung um sich erzeugt hat, nicht so schnell wieder aufgehoben werden kann; desshalb auch

4) in ruhigem Stehen der Flüssigkeit.

---

[1] Z. Kr. 1, 462. 1877. Molekularphysik I, 331.

[2] Bisweilen scheiden sich auch aus reiner Lösung zuerst rhomboëdrische Krystalle aus, die aber unbeständig sind und sich in die rhombische Modifikation umwandeln, sobald eine Spitze eines rhombischen Krystalls von Kalisalpeter sie erreicht.

Die Entstehung der Wachsthumsformen erklärt sich hiernach durch die Annahme [1], dass der wachsende Krystall die Form annimmt, mit der er den Widerstand, der ihm von der umgebenden Lösung geleistet wird, am leichtesten überwinden kann, der gegenüber dieser Widerstand ein Minimum ist. Ein wachsender Krystall übt immer in der Richtung, nach der er sich vergrössert, einen Druck auf die ihn umgebende Lösung aus, da er diese doch von ihrer Stelle verdrängen muss. Je übersättigter nun die Lösung ist, die einen wachsenden Krystall umgiebt, desto mehr Substanz scheidet er in der Zeiteinheit auf sich ab, und einen um so grösseren Druck übt er in der Richtung, nach der er sich vergrössert, auf die umgebende Lösung, und diese auf ihn aus. Der Druck ist um so geringer, je kleiner die Oberfläche ist, auf der die Substanz sich ablagert. Der Krystall wird daher bestrebt sein, eine möglichst

[1] Eine andere Erklärung hat O. Lehmann (Mol.-Phys. I, 337) gegeben: „Ein Krystall, in eine gerade, gesättigte Lösung der Substanz gebracht, kann nicht weiter wachsen, denn sonst würde die Lösung wieder verdünnt, und der Zuwachs aufs neue entfernt. Nothwendig zur Krystallbildung ist also zunächst, dass eine, wenn auch noch so geringe Uebersättigung vorhanden sei. Denken wir uns nun in einem Punkte einer solchen übersättigten Lösung einen Krystall entstehend, so wird zweierlei eintreten: Durch das Wachsthum des Krystalls wird die Concentration in der Nähe gestört, und zwar verringert, durch die Diffusion der Substanz in der Lösung wieder hergestellt, vergrössert. Die Concentration in der Nähe des Krystalls ist also abhängig: 1) von der Schnelligkeit des Wachsthums, 2) von der Stärke des Diffusionsstromes. Je grösser erstere im Verhältniss zur letzteren, um so beträchtlicher wird auch die Störung der Concentration ausfallen. Welcher Art diese Störung ist, lässt sich nun leicht folgendermaassen erkennen. Nehmen wir zunächst den idealen Fall, in welchem der Krystall nur substanzentziehend wirkt, ohne sich gleichzeitig zu vergrössern, und die Diffusion das Entzogene immer wieder ersetzt, dann ist offenbar die Krystalloberfläche eine Niveaufläche, denn längs ihr herrscht die Concentration der Sättigung. Eine Kugel in einiger Entfernung von dieser um den Mittelpunkt des Krystalls beschrieben, ist ebenfalls eine Niveaufläche, denn auf ihr ist die Concentration nicht mehr merklich verschieden von der der Flüssigkeit fern vom Krystall. Offenbar müssen sich nun, da sich ja die Concentration stetig ändert, auch die zwischen beiden liegenden Niveauflächen stetig ändern, also Uebergangsformen zwischen der Form des Krystalls und der Kugel sein, und, was namentlich wichtig, an den Stellen stärkster Zuschärfung müssen sie sich am dichdesten drängen, dort ist das stärkste Gefälle der Concentration, mithin der stärkste Diffusionsstrom und in Folge dessen das intensivste Wachsthumsbestreben.

Gehen wir nun von diesem idealen Falle über zu dem wirklich stattfindenden. Wir werden jedenfalls der Wirklichkeit sehr nahe kommen, wenn wir die näheren Umstände der Krystallisation im idealen Falle in sehr kurzen Intervallen in folgender Weise geändert denken. Nachdem der Krystall unter den gegebenen Umständen während des ersten Intervalls gewachsen, werde nun plötzlich sein Volum um das des Aufgenommenen vergrössert und zwar an jeder Stelle entsprechend der Menge der daselbst angelagerten Substanz. Ferner werde der Salzgehalt der Lösung um soviel vermindert, als die Diffusion in Wirklichkeit zu wenig geliefert hatte. Unter diesen geänderten Umständen wachse der Krystall nun bis zum Ende des zweiten Intervalls; alsdann werde wieder seine Gestalt und die Concentration der Lösung in derselben Weise wie zu Ende des ersten Zeitabschnittes geändert u. s. w. Es ist dann klar, dass der Krystall am intensivsten wachsen muss nach den Stellen stärkster Zuschärfung, und zwar mit beschleunigter Geschwindigkeit, da ja durch das Wachsthum die Zuschärfung der Ecken immer mehr zunimmt. Endlich muss die Beschleunigung eine abnehmende sein, denn durch die Abnahme der Concentration wird die Geschwindigkeit des Wachsthums verringert".

schmale Oberfläche in den Richtungen, nach denen er sich vergrössert, der Lösung zu bieten, er stellt ihr nicht breite Flächen, sondern Spitzen gegenüber. Seine Form wird daher nicht allseitig von ebenen Flächen umschlossen, sondern sie besteht aus einzelnen linear ausgedehnten Theilen, von denen jeder für sich vom gemeinschaftlichen Krystallisationspunkt aus wie ein Pfeil in die Lösung hineinschiesst.

Längs eines jeden Zweiges befindet sich eine Zone von substanzärmerer Lösung, aus der der wachsende Krystall seine Substanz gezogen hat. Da die Lösung ruhig steht, wird sie nur langsam von concentrirterer Lösung ersetzt und die Zweige verdicken sich nur langsam. Sobald dann irgend ein Theil an der Seite den verdünnten Hof überschritten und die stark übersättigte Lösung erreicht hat, beginnt er ebenfalls schnell zu wachsen und so sprossen bald hier bald da aus dem Hauptstamm Nebenzweige, aus diesen wieder andere hervor, anfänglich oft mit einer breiten Endfläche, späterhin immer spitzer werdend, bis sie schliesslich an dem immer schneller vordringenden Ende spitz sind wie eine Nadel.

Sobald durch die Ausscheidung der Substanz die starke Uebersättigung in der Lösung aufgehoben ist, wachsen die Krystalle nur noch langsam und beginnen damit sich zu verdicken, namentlich an den in die Lösung frei hineinragenden Spitzen. Nach einiger Zeit sind daher die Enden mit kleineren oder grösseren, allseitig von ebenen Flächen begrenzten Kryställchen besetzt (Fig. 26).

Dass das Auftreten von Wachsthumsformen auch durch die Zähigkeit der Lösung begünstigt wird, erklärt sich daraus, dass der Widerstand einer schwer beweglichen zähen Lösung grösser ist, als der einer leicht flüssigen, und das Diffussionsvermögen geringer ist. Der Druck, den der wachsende Krystall zu überwinden hat, ist unter sonst gleichen Umständen grösser in einer zähen Lösung, und die Strömungen, durch die ihm an den Seiten neue Substanz zugeführt wird, sind schwächer. Dasselbe ist der Fall in einer sehr dünnen Schicht von Lösung auf einem Objektträger; durch die Adhäsion werden die Strömungen geschwächt und es entstehen leichter Wachsthumsformen als in einem dicken Tropfen.

Die zu einem Individuum gehörenden Zweige der Wachsthumsformen liegen meist in mehreren Ebenen und bilden ein sogenanntes Krystallskelett, gewissermaassen das Gerüst des Krystalls, dessen Balken in krystallographisch und physikalisch besonders ausgezeichnete Richtungen fallen, z. B. den krystallographischen Axen oder den Neben- oder Zwischenaxen parallel gehen. Man beobachtet solche Wachsthumsformen und Krystallskelette häufig an Salmiak, Kochsalz und unzähligen andern aus einer Lösung durch Verdunstung sich ausscheidendenden Verbindungen. Sie stellen sich ferner regelmässig ein, wenn aus einer nicht zu verdünnten Lösung eine schwer lösliche Verbindung gefällt

wird, z. B. bei Chlorblei, Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid (Fig. 24), phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (Fig. 10) u. s. w., so dass man bei mikrochemischen Reaktionen immer derartige Formen zu beobachten Gelegenheit hat. Sie bilden sich auch leicht bei Krystallisation aus Schmelzfluss, wofür die kastenförmigen Krystalle von Wismuth ein bekanntes Beispiel sind. Auch durch Sublimation entstehen häufig solche Wachsthumsformen, wie man an sublimirter arseniger Säure, an Bleiglanz und andern Hüttenprodukten, besonders aber an den Schneesternen[1] sehen kann. Unter den Mineralien sind solche Wachsthumsformen gar nicht so sehr selten und besonders in den vulkanischen Gesteinen häufig, was sich nach unsern Erfahrungen aus der Zähigkeit des Magmas erklärt. Beispiele sind die gestrickten Formen von Wismuth, Beiglanz und Speiskobalt, die in Basalten vielfach auftretenden zierlichen Gebilde von Magneteisen, Augit und Olivin, die kastenförmigen Krystalle von Feldspath, Quarz und andern Mineralien.



Fig. 24. Krystallskelette von Kaliumplatinchlorid.

Complicirter gebaut sind die sogen. dendritischen Bildungen, baumförmige und blumige Gebilde, die an gediegen Kupfer, Silber und Gold, bisweilen auch an Schwerspath, Glimmer und andern Mineralien auftreten. Aehnliche Formen trifft man in mehr oder weniger glasig erstarrtem Gesteine, wo sie häufig in der Weise entwickelt sind, dass schmal leistenförmige Krystalle von Augit oder Feldspath an ihren Enden strauss-, baum- oder besenartig verbreitert und gegliedert sind. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Augit im Pechstein von Arran.

Nicht wesentlich veschieden von diesen Wachsthumsformen, deren Zweige in mehreren Ebenen liegen, sind die, die sich vorwiegend in einer Ebene ausbreiten. Die zierlichen Aestchen schneiden sich je nach der Form der Verbindung und ihren Wachsthumsrichtungen unter 90°, 60° oder andern Winkeln und bilden ein regelmässiges Gitter, werden deswegen auch *Gitterkrystalle* genannt; durch vielfache Verzweigung gehen sie oft in blumenartige Formen

[1] G. Hellmann, Schneekrystalle. Berlin 1893. G. Nordenskiöld, Preliminärt meddelande rörande en undersökning af snökristallen (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. 15, 146. Tafel 5—26. 1893.)

über. Das bekannteste Beispiel sind die Eisblumen am Fenster und die Schneesterne (Fig. 25), viele andere Beispiele kann Jeder beobachten, der unter dem Mikroskop die Entwicklung der Krystalle verfolgt, besonders wenn nur ganz dünne Schichten von Lösung der Verdunstung überlassen werden, weil hier wegen der grossen Oberfläche und geringen Höhe der Flüssigkeit leicht starke Uebersättigung eintreten kann (Fig. 26[1] Gitterkrystall von Bleinitrat). Hierbei kann man häufig auch deutlich sehen, dass das Auftreten von Wachsthumsformen in rein wässeriger, leicht beweglicher Lösung starke Ueber-

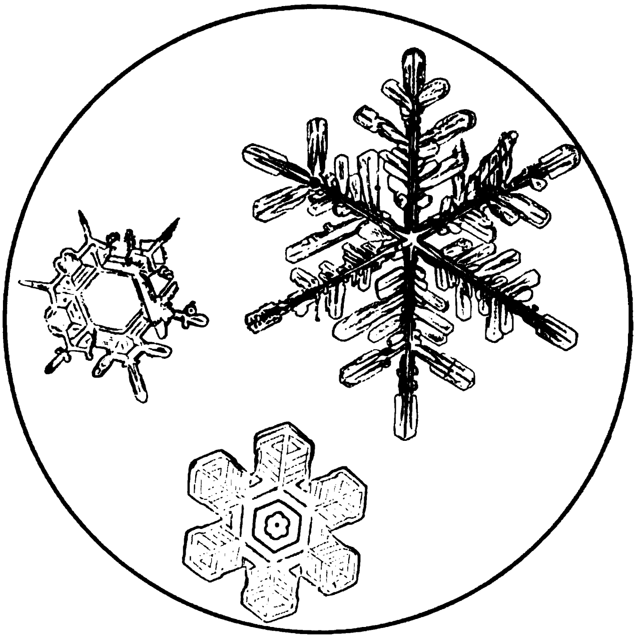


Fig. 25. Schneesterne, hexagonale Wachsthumsformen.

sättigung zur Voraussetzung hat, denn sobald ein Zweig gegen einen andern hin vordringt, wird er plötzlich gehemmt, sobald er in dessen Nähe kommt, seine Spitze verdickt sich und umgiebt sich, wenn noch genügend Lösung vorhanden ist, nach allen Seiten hin mit ebenen Flächen, weil in der Nähe des andern Krystalls die Lösung weniger übersättigt ist, hier also die Bedingungen für normales Wachsthum herrschen. Unter den Mineralien findet man solche vorwiegend in einer Ebene ausgebildete Wachsthumsformen besonders schön am Kupfer, vielfach in der besonderen Ausbildung, dass die Ebene (eine Oktaëderfläche) zugleich Zwillingsebene ist, so dass der untere Theil in Zwillingsstellung zum oberen sich befindet. Ebenso sind die Bleche gebaut, die bei Gold be-

[1] Nach einem Präparat des Verfassers von Herrn M. Schwarzmann gezeichnet.

sonders ausgezeichnet vorkommen. Der wegen seiner Ausbildung Sagenit genannte Rutil ist ein weiteres Beispiel für solche Wachsthumsformen; auch zwischen thonigen Schichten auskrystallisirter Schwefelkies bildet manchmal blumenartige Wachsthumsformen, an denen man sehr schön sieht, wie in der Nähe von andern Zweigen die Spitzen zu flachen würfeligen Formen verdickt sind.

Manchmal sind die Wachsthumsformen nur nach einer Richtung ausgedehnt und sind dabei so dünn, dass sie jedem Widerstand in der Lösung ausweichen und von jeder Strömung bewegt werden und sich unter ihrem Einfluss krümmen, drehen und verschlingen; F. Zirkel hat sie wegen ihrer Gestalt Trichite (Figur 27) genannt. Es sind haarförmige, oft vielfach gekrümmte und verschlungene, manchmal um ihre Längsaxe gedrehte oder auch geknickte

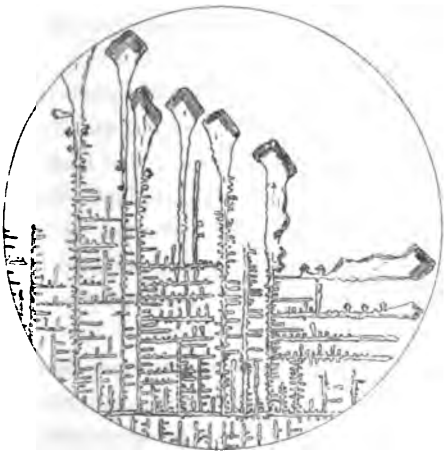


Fig. 26. **Wachsthumsformen des regulären Bleinitrat, Gitterkrystalle.**

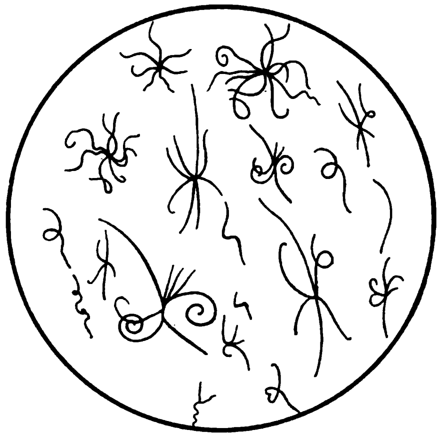


Fig. 27. **Trichite aus einem Obsidian.**

und gegliederte Krystallgebilde, die sich von den andern Wachsthumsformen ausser durch ihre Form noch dadurch unterscheiden, dass auffallende Spannungserscheinungen in ihnen auftreten, die sich darin äussern, dass die Trichite plötzlich zerspringen oder sich strecken. Die Krümmung der Trichite kann entweder durch die Strömungen und den Widerstand in der Lösung erzeugt werden, sie kann aber auch eine unmittelbare Wachsthumserscheinung sein. Stellen wir uns vor, ein spiessiger, band- oder haarförmiger Krystall wachse nach einer nur einseitig, etwa rechts an seiner Spitze, vorhandenen Schiefendfläche, so werden die Kräfte, die rechts auftreten und auf den dünnen Krystall wirken, andere sein als die von links auf ihn einwirkenden, und seine Spitze wird hierdurch continuirlich von ihrer Richtung abgelenkt, der Krystallfaden wird gekrümmt und kann im allgemeinen um so stärker gekrümmt werden, je dünner er ist, weil der Widerstand, den er der gleichen Biegungs- oder

Torsionskraft entgegensetzt, mit der Dicke abnimmt. Schon allein durch die Krümmung treten in dem Trichit Spannungen auf, durch die er, wenn sie seine Elasticitätsgrenze überschreiten, geknickt werden kann. Noch leichter entstehen Spannungen, wenn der Trichit auch in der Dicke zu wachsen beginnt. Wie wir aus der Beschaffenheit der normalen Krystalle schliessen können, haben die Theilchen, aus denen ein Krystall besteht, das Bestreben, nach ebenen, nicht nach krummen Flächen sich anzulagern. Dies äussert sich auch an einem gekrümmten, sich verdickenden Trichit; die an der convexen Seite sich ablagernden Theilchen werden einen Zug, die an der concaven Seite einen Druck auf ihn ausüben, deren Resultat die Streckung des Trichiten ist, oft verbunden mit einer Knickung und Zerreissung. An den Rissen wachsen beide Theile des Trichiten leicht weiter, an den neuen Zweigen wiederholt sich der Vorgang und es entstehen blumenartige Gebilde, wie die oben beschriebenen [1].

Geht die Verzweigung nach allen Richtungen vor sich und wiederholt sie sich vielmals, so entstehen schliesslich centralfaserige Aggregate, die aus Trichitenbüscheln aufgebaut sind, und deren Gestalt sich um so mehr der Kugelgestalt nähert, je mehr die Verzweigung vorgeschritten ist. Die so durch Verzweigung von Trichiten entstandenen kugelförmigen Wachsthumsformen nennt man Sphärokrystalle [2]. Rosenbusch [3] definirt sie als „homogene kuglige Krystallgebilde von radialfaseriger Struktur mit bald rauher, bald mehr oder weniger glatter Oberfläche“.

Typische einfache Trichite sind in sauren glasigen Gesteinen (Obsidian) besonders häufig; das Strecken und Zerspringen von Trichiten kann man u. a. gut an doppelchromsaurem Kali beobachten, wenn man es aus heisser concentrirter Lösung auf einem Objektträger schnell krystallisiren lässt. Typische Sphärokrystalle sind gleichfalls in sauren Gesteinen ziemlich häufig zu beobachten; bei mikrochemischer Reaktion bildet phosphorsaures Lithium und weinsaures Baryum Sphärokrystalle; grössere Sphärokrystalle kann man aus Eisenchlorid züchten, wenn man dies mit wenig Wasser auf dem Wasserbad schmilzt und dann erkalten lässt. Die bekanntesten Sphärokrystalle sind die Stärkekörner. Die Sphärokrystalle geben im polarisirten Licht bei gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz.

Je mehr mit der Ausscheidung der Krystallsubstanz die Uebersättigung abnimmt, desto weniger neue Substanz lagert ein Krystall in der Zeiteinheit auf sich ab und einen desto kleineren Druck übt er in der Richtung, in der

[1] Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik I, 366.

[2] O. Lehmann, Molekularphysik I, 379. Arthur Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner. S. 100—129. Jena 1895.

[3] Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. 3. Aufl. S. 36.

er wächst, auf die Lösung aus. In Folge dessen kann die Oberfläche, die er in der Richtung seines Wachsthums der Lösung entgegenstellt, breiter werden und bei genügend langsamen Wachsthum entsteht schliesslich eine von Ebenen allseitig umschlossene Form, und vorher entstandene Wachsthumsformen werden durch Ausfüllung der Lücken zu ebensolchen Formen, wenn es compaktere Krystallskelette waren, während die zierlichen Wachsthumsformen, so lange noch Lösung vorhanden ist, wieder gelöst werden; sie werden von den geschlossenen Krystallen aufgezehrt, die sich auf ihre Kosten vergrössern.

Regelmässige Verwachsung verschiedener Substanzen[1]. Lässt man eine Lösung von Jodkalium auf einem frisch abgespalteten Glimmerblättchen krystallisiren, so kommen die Kryställchen nicht regellos wie auf Glas zu liegen, sondern sie ordnen sich, nach gewissen Richtungen orientirt, auf dem Blättchen an[2]. Natronsalpeter kann über einem frischen Spaltungsstück von Kalkspath so krystallisiren, dass seine Axen denen des Kalkspathrhomboëders parallel werden. Unter den Mineralien findet man oft Rutil in regelmässiger Verwachsung mit Eisenglanz, Staurolith in Verwachsung mit Cyanit. Diese Beispiele zeigen, dass Krystalle auf die sich abscheidende fremde Substanz richtend wirken können, mit dem Erfolg, dass krystallographisch oder physikalisch ausgezeichnete Richtungen in den sich abscheidenden Krystallen mit solchen in den vorher vorhandenen Krystallen zusammenfallen. Wachsen nicht nur die Krystalle der einen, sondern auch noch die der andern Substanz weiter, so werden mit der Zeit diese jene umhüllen und der Krystall der einen Substanz enthält alsdann solche der andern eingeschlossen. So lange die Einlagerungen genügend gross sind, können sie leicht als solche erkannt werden; bei mikroskopischer Kleinheit erfordert ihr Nachweis schon genaue Beobachtung, und es ist nicht ausgeschlossen, dass sie so klein werden können, dass die Homogenëität des Krystalls vollkommen zu sein scheint; alsdann pflegt man nicht mehr von Einlagerung, sondern von Beimischung zu reden. Wie die Erfahrung zeigt, bilden heterogene Substanzen, die chemisch und krystallographisch keine Beziehungen aufweisen, nur in engen Grenzen homogene Mischkrystalle (siehe feste Lösungen), solche dagegen, die chemisch und krystallographisch verwandt sind, können Mischkrystalle in allen Verhältnissen bilden (siehe isomorphe Mischungen).

Lichterscheinungen bei der Krystallisation. Schon durch die Untersuchungen von H. Rose ist es bekannt, dass die Krystallisation von manchen Verbindungen (arseniger Säure As_2O_3, und Kaliumsulfat) mit Lichterscheinungen verbunden ist und H. Rose war auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schlusse geführt worden, dass die Lichterscheinung durch

[1] Viele Beispiele dafür siehe bei O. Lehmann, Molekularphysik I, S. 393 f.
[2] Frankenheim, P. A. **37**, 521. 1836.

die Umwandlung einer amorphen Modifikation in eine krystallinische verursacht werde.

In neuerer Zeit hat sich E. Bandrowski[1] mit dieser Erscheinung eingehender beschäftigt und danach scheint es, als ob ein chemischer Process die Ursache der Lichterscheinung sei. Das Leuchten von As_2O_3 kommt nur in sauren Lösungen zum Vorschein, z. B. in einer Lösung, die Salzsäure enthält, wahrscheinlich dadurch, dass Arsentrichlorid durch Wasser zersetzt wird.

Die Erscheinung, bei der das Maximum der Lichtstärke erreicht wird, verläuft folgendermaassen: Die heiss bereitete Lösung von (15 g) As_2O_3 in (150 g) 10- bis 12 procentiger Salzsäure fängt während des Erkaltens erst dann zu leuchten an, wenn schon einige Krystalle an den Wänden des Gefässes abgesetzt wurden. Anfangs sind die Funken ziemlich selten, später, entsprechend dem Erkalten, immer häufiger, und zuletzt hat man den Eindruck, als ob die Lösung unter Funkensprühen koche, namentlich wenn man dieselbe schüttelt oder in kaltes Wasser einstellt.

Das Leuchten des Kaliumsulfats tritt in dessen rein wässeriger Lösung nicht ein, sondern nur in einer Lösung, die neben K_2SO_4 noch Na_2SO_4 enthält, und zwar am sichersten und ausnahmslos aus einer gesättigten Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfat und 1 Mol. Natriumsulfat. Es scheint auch hier ein chemischer Process die Ursache der Lichterscheinung zu sein, da diese an die Bildung des Doppelsalzes $2K_2SO_4.Na_2SO_4$ [2], das sich in allen Fällen aus der Lösung ausscheidet, gebunden ist.

Auch NaCl und KCl leuchten bei ihrer Krystallisation, wenn sie aus ihren gesättigten Lösungen durch Salzsäure gefällt werden.

Geuther[3] hat die Lichterscheinung, speciell bei den Sulfaten, durch die Annahme erklärt, dass in der Lösung das Salz einer andern Schwefelsäure enthalten sei, als in der festen krystallisirten Substanz und dass bei dem Uebergang des ersteren in das letztere diese Lichtentwicklung eintrete, analog der Entwicklung von Wärme bei dem Uebergang einer Modifikation in eine andere.

III. Einfluss der Lösungsgenossen auf die Form und Zusammensetzung der Krystalle.

Ist nur eine Verbindung in ihrem Lösungsmittel gelöst, so scheidet sie sich bei der Krystallisation je nach der Temperatur wasserfrei oder wasserhaltig aus und nimmt je nach den herrschenden Umständen eine mehr oder weniger regelmässige Form an, wie wir in dem vorigen Abschnitt gesehen haben.

Kryohydrate. Besondere Verhältnisse treten ein, wenn gleichzeitig mit dem gelösten Salz auch das Lösungsmittel erstarrt. Im allgemeinen wird aus einer für eine Substanz gesättigten Lösung bei sinkender Temperatur — gleich bleibenden Druck vorausgesetzt — nur so lange gelöste Substanz ausgeschieden,

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie **17**, 234. 1895.
[2] Wohl $3K_2SO_4.Na_2SO_4$? Vergl. unter Isodimorphie.
[3] Ann. Chem. 1883, **218**, 298.

bis die Lösung ihren Erstarrungspunkt erreicht hat. Sobald dies eingetreten ist, wird gleichzeitig gelöste Substanz und Lösungsmittel fest, und zwar werden beide in demselben Verhältniss fest, als sie gelöst waren, so dass das Erstarrungsprodukt dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Lösung (vergl. S. 73). War die Lösung genügend verdünnt, so wird zuerst ein Theil des Lösungsmittels fest und schliesslich erstarrt Lösungsmittel und gelöste Substanz gemeinsam. Gleiche Stoffe liefern bei gleichem Druck ein immer gleich zusammengesetztes Erstarrungsprodukt, das, wie chemische Verbindungen, nicht nur constante Zusammensetzung hat, sondern auch einen festliegenden Schmelz- und Erstarrungspunkt besitzt, aber doch nicht als chemische Verbindung aufzufassen ist, da die Zusammensetzung im allgemeinen nicht durch eine einfache Formel ausgedrückt werden kann und die Stoffe durch geeignete Mittel (etwa durch ein Lösungsmittel, das nur den einen Stoff auflöst) getrennt werden können. Derartige aus gelöster Substanz und Lösungsmittel bestehende Erstarrungsprodukte hat man Kryohydrate genannt, und wollte damit ausdrücken, dass das Lösungsmittel (Wasser) sich als Eis mit der gelösten Substanz chemisch verbunden habe, ähnlich wie sich Wasser als Krystallwasser mit andern Verbindungen vereinigt, eine Ansicht, die, wie gesagt, sich als irrthümlich herausgestellt hat.

Sind mehrere Verbindungen gleichzeitig in Wasser gelöst, so wird, wie wir gesehen haben, die Löslichkeit einer jeden einzelnen eine andere, als in reinem Wasser; ist die Lösung für eine Verbindung gesättigt, so dass es zur Stoffausscheidung kommen kann, so beeinflussen die andern gelöst bleibenden Substanzen, die wir mit Vater als *Lösungsgenossen* bezeichnen wollen, die sich ausscheidenden Verbindungen in mannigfacher Weise und bestimmen oft:

1) die Form der Krystalle;
2) die Bildung dieser oder jener Modifikation eines polymorphen Stoffes;
3) den Wassergehalt der sich ausscheidenden Verbindung.

Ist die Lösung nicht für eine, sondern für zwei oder mehr Verbindungen annähernd gesättigt, so hängt die Zusammensetzung der Ausscheidungen wesentlich von der Natur der Verbindungen, der Temperatur und dem Druck ab; es gilt alsdann die oben besprochene Gibbs'sche Phasenregel.

Einfluss der Lösungsgenossen auf die Form der Krystalle. Während die Ausbildung der Krystalle von ihrer Wachsthumsgeschwindigkeit, dem Bewegungszustand der Lösung und den Strömungen, die sie umspülen, abhängt, wird ihre Form von etwa vorhandenen Lösungsgenossen häufig wesentlich beeinflusst, so dass in einer reinen Lösung wachsende Krystalle von andern Flächen umschlossen werden können als andere derselben Substanz, die aus einer, fremde Bestandtheile enthaltenden Lösung sich ausscheiden, wie die folgenden Beispiele zeigen mögen. Auch die Grösse der Krystalle wird durch Lösungsgenossen leicht beeinflusst, so dass sich z. B. aus einer Lösung meh-

rerer Salze ein bestimmtes in grösseren Krystallen abscheidet, als aus seiner rein wässerigen Lösung. Hiervon wird man vielleicht u. a. Gebrauch machen können, um Natronsalpeter in grossen, klaren, zu optischen Instrumenten brauchbaren Krystallen zu züchten.

Chlornatrium. Schon seit über 100 Jahren ist es bekannt, dass Chlornatrium aus harnstoffhaltiger Lösung in Oktaëdern krystallisirt, während es aus andern Lösungen fast nur in Würfeln, an denen höchstens ganz untergeordnet und selten Oktaëderflächen auftreten, erhalten werden kann. Nur bei Gegenwart von Chromchlorid und Cadmiumchlorid bilden sich nach den Versuchen von Retgers[1] gleichfalls Oktaëder. In der Natur findet sich Steinsalz fast nur in der Form des Würfels, ohne irgend welche andere Flächen; Oktaëder finden sich in dem Carnallit von Leopoldshall und an den Natronseen Aegyptens. Die Versuche, das Auftretern von Oktaëdern aus der Beschaffenheit der Lösung zu erklären, haben zu widersprechenden Resultaten geführt. Eine stark mit Chlorcalcium versetzte Lösung von Chlornatrium scheidet nach Beobachtung von O. Lehmann[2] kleine Oktaëderchen aus. Nach einer Angabe von E. Bertrand[3] sollen kleine Oktaëder von Chlornatrium sich bilden, wenn man es aus einer mit kohlensaurem Natron gesättigten Lösung krystallisiren lässt; Retgers aber fand dies nicht bestätigt, er erhielt aus einer solchen, ebenso wie aus einer mit Carnallit versetzten Lösung nur Würfel. R. Brauns[4] dagegen hat beobachtet, dass aus einer Lösung, die aus NaCl, $CaCl_2$ und $MgSO_4$ zusammengesetzt war, ebenso wie aus einer solchen, die noch KCl enthielt, Chlornatrium auch in Oktaëdern krystallisirte, so dass es kaum mehr einem Zweifel unterworfen sein dürfte, dass auch in der Natur die Zusammensetzung der Lösung schuld daran war, dass Chlornatrium im Carnallit und an den Natronseen in Oktaëderform krystallisirte. Chlornatrium, das A. Knop aus Harn hat krystallisiren lassen, zeigte als einzige Krystallform einen Achtundvierzigflächner.

Nach andern Beobachtungen werden Chlornatriumkrystalle, die sich aus einer gemischten Lösung abscheiden, viel klarer und grösser als die aus rein wässeriger Lösung. Würfelige Krystalle von Chlornatrium, die sich aus Mutterlauge der Saline Salzhausen bei Nidda im Vogelsberg abgeschieden haben, besitzen über $2\frac{1}{2}$ cm Kantenlänge[5].

Chlorkalium, das in der Natur als Sylvin meist in der Form des Cubooktaëders auftritt, krystallisirt nach den Beobachtungen von Retgers aus den meisten Lösungen als Würfel, aus harnstoffhaltiger Lösung als Cubooktaëder

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie **9**, 298. 1892.
[2] Molekularphysik I, 305.
[3] Z. Kr. **2**, 199. 1878.
[4] N. Jb. 1894, II, 259.
[5] Nach Krystallen im mineralogischen Institut der Universität Giessen.

und aus Bleichlorid haltiger Lösung als Oktaëder. In einer Lösung, die aus KCl, $CaCl_2$ und $MgSO_4$ zusammengesetzt ist, bilden sich nach Beobachtungen des Verfassers auch Würfel mit Oktaëder; ebenso bilden sich nach Beobachtungen von L. Wulff[1] Cubooktaëder bei langsamen Zergehen von sich lösendem Carnallit. Hiernach erscheint es zweifellos, dass der natürliche Sylvin seine typische Form, Würfel mit Oktaëder, dem Einfluss seiner Lösungsgenossen verdankt.

Salmiak bildet in reiner Lösung dendritische, aus Ikositetraëdern oder deren Hemiëder zusammengesetzte Wachsthumsformen, in einer mit Harnstoff, Eisenchlorid oder Zinkchlorid versetzten Lösung Würfel, die oft noch mit andern Formen combinirt sind. So erhielt Retgers aus $ZnCl_2$-Lösung Salmiakwürfel von $^1/_2$ bis 1 cm Kantenlänge, combinirt mit Pyramidenwürfel und Ikositetraëder, aus $AlCl_3$-Lösung wasserklare Oktaëder, combinirt mit Pyramidenoktaëder. Die ikositetraëdrischen Krystalle, an denen Tschermak die gyroëdrische Hemiëdrie des Salmiak entdeckt hat, waren aus einer wenig Eisenchlorid haltigen Lösung krystallisirt.

Chlorsaures Natron krystallisirt aus reiner Lösung in Würfeln, aus einer Na_2SO_4-haltigen in Tetraëdern.

Bittersalz bildet in reiner Lösung nadelige Krystalle mit mangelhafter Endbegrenzung, aus einer mit Borax versetzten Lösung schöne grosse und dicke Krystalle.

Alaun krystallisirt aus reiner Lösung in oktaëdrischen Krystallen, an denen untergeordnet häufig Würfel und Rhombendodekaëder auftritt, aus alkalischer oder boraxhaltiger Lösung in Würfeln.

Bleinitrat scheidet sich aus rein wässeriger Lösung in trüben Krystallen aus, aus einer mit Salpetersäure versetzten Lösung in klaren Krystallen. Auch sind diese Krystalle flächenreicher als die andern.

Kalkspath krystallisirt aus reiner Lösung von Calciumbicarbonat als einfaches Grundrhomboëder, aus einer Alkalisilicat haltigen Lösung dagegen in flächenreichen Krystallen[2]; überhaupt bewirken geringe Mengen von gleichzeitig gelöster fremder Substanz, dass nicht mehr das Grundrhomboëder, sondern andere Formen vorherrschend auftreten, auch üben die einzelnen Lösungsgenossen je nach der Menge, in der sie zugegen sind, einen verschiedenen Einfluss auf die Krystallisation aus, so dass z. B., wenn Chlorkalium oder Kaliumnitrat Lösungsgenossen sind, je nach ihrer Menge diese oder jene Rhomboëder auftreten[3]. Dadurch, dass die Form des Calciumcarbonats so stark von

[1] Sitzungsber. der Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin XX, S. 387 bis 393. 1894.

[2] H. Credner, Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalkes. Journ. f. prakt. Chemie **110**, 292. 1870.

[3] H. Vater, Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats. Z. Kr. **21**, 433. 1893.

Lösungsgenossen beeinflusst wird, erklärt sich die Formenmannigfaltigkeit der natürlichen Kalkspathkrystalle, und mit der Seltenheit von reinen Lösungen steht in Einklang das seltene Auftreten des Grundrhomboëders, mit dem Vorkommen von ziemlich gleichaltrigen Silicaten das Auftreten von besonders flächenreichen Krystallen.

Die nahe liegende Frage, wodurch denn eigentlich die Lösungsgenossen die Herausbildung dieser oder jener einfachen Form oder Combination bewirken [1], kann noch nicht befriedigend beantwortet werden. Wenn z. B. ein Alaunwürfel, der in alkalischer Lösung entstanden war, in einer für seine Substanz gesättigten rein wässerigen Lösung zu einem Oktaëder sich umbildet, so schliessen wir hieraus, dass das Gleichgewicht, das in alkalischer Lösung zwischen Krystall und Lösung bestand, in der wässerigen Lösung nicht vorhanden ist; erst bei längerer Berührung von Krystall und Lösung stellt es sich ein, nachdem nämlich der Krystall Oktaëderform angenommen hat. Hierin aber liegt noch keine Erklärung für den Vorgang, wir sehen daraus nur, dass nicht nur zwischen der Substanz und der Lösung, sondern auch zwischen ihrer Form und der Lösung, Beziehungen bestehen, die in der Neigung zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen beiden ihren Ausdruck finden.

Auf die Natur dieser Beziehungen werfen experimentelle Untersuchungen von Quincke und theoretische Betrachtungen von Curie vielleicht ein Licht; sie betreffen die *Oberflächenspannung* fester Körper.

Es ist bekannt, dass die Oberfläche einer jeden Flüssigkeit von einer Flüssigkeitsschicht gebildet wird, die andere Eigenschaften zeigt, als die übrige Flüssigkeit; es liegt dies daran, dass die Theilchen in dieser Schicht nicht allseitig von gleichartigen, sondern auf einer Seite von ungleichartigen Theilchen, denen der Luft, begrenzt werden. Ihre Theilchen werden daher nach der Flüssigkeit zu stärker gezogen als nach der Luft zu, und die ganze Schicht befindet sich in einem Zustand der Spannung, welche die Ausdehnung der Oberfläche auf ein Minimum zu bringen bestrebt ist. Ein frei schwebender Tropfen nimmt daher Kugelform an, wie z. B. Oel in einer Mischung von Spiritus und Wasser, die dasselbe specifische Gewicht hat wie Oel. Aus demselben Grund verfliessen zwei Tropfen bei ihrer Berührung zu einem einzigen, weil dessen Oberfläche kleiner ist als die Gesammtoberfläche der beiden kleineren. Zur Herstellung der Oberfläche wird ein bestimmtes Maass von Arbeit geleistet, das von der Grösse der Oberfläche und Intensität der Spannung abhängt.

Eine solche Oberflächenspannung, wie an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft oder zwei Flüssigkeiten, existirt nun nach Quincke [2] auch

---

[1] Weitere Beispiele dafür siehe u. a. bei O. Lehmann, Molekularphys. I, 305.
[2] P. A. 238 (W. A. 2), 145—194. 1877.

zwischen einem festen Körper und der Flüssigkeit, in der er sich befindet, also z. B. zwischen einem Krystall und der Lösung, die ihn umgiebt. Seine Oberfläche hat das Bestreben, möglichst klein zu werden, und die Oberflächenspannung hängt von der Natur des festen Körpers und der Flüssigkeit ab. Ist der feste Körper ein Krystall, so besitzt dieser nach physikalisch verschiedenen Richtungen verschiedene Natur; der Oberflächenspannung, die die Form kugelig zu runden bestrebt ist, wirkt die Natur des Krystalls, seine Krystallisationskraft, entgegen und unter dem Widerstreit beider Eigenschaften bildet sich eine Form, bei der die Gesammtenergie der Oberfläche unter den gegebenen Verhältnissen ein Minimum ist (Curie[1]). Aendert sich nun die Natur der Lösung dadurch, dass ein Lösungsgenosse hinzutritt, so ändern sich auch jene Verhältnisse und der Krystall kann der neuen Lösung gegenüber ein anderes Maass von Oberflächenspannung besitzen und seine Form wird eine andere werden, nämlich die, für die der neuen Lösung gegenüber ihre Oberflächenspannung ein Minimum wäre[2].

Ob diese Anschauung richtig sei, lässt sich noch nicht sagen; Experimente, die zu ihrer Bestätigung und Verwerfung führen könnten, sind noch nicht ausgeführt. Es ist möglich, dass neben der Oberflächenspannung noch andere Dinge hier mit ins Spiel kommen, um so eher, als oft schon sehr geringe Mengen von Lösungsgenossen hinreichen, eine andere Form enstehen zu lassen, wir wissen aber darüber nichts. Lassen wir jene Anschauung gelten, so können wir noch eine andere, sonst schwer erklärliche Erscheinung verstehen, nämlich das Ausheilen verletzter Krystalle. Bringt man einen verletzten, z. B. an einem Ende abgebrochenen Krystall in eine Lösung, in der er weiter wachsen kann, so wächst er an der verletzten Stelle viel schneller als an den andern, die Substanzmenge, die er hier ablagert, ist grösser als die er in derselben Zeit an einer gleich grossen, nicht verletzten Stelle ansetzt. Ebenso umgiebt sich ein kugelförmig geschliffenes Krystallstück oder ein unregelmässig eckiges Körnchen in seiner Lösung alsbald mit ebenen Flächen und wird zu einem regelmässig gebildeten Krystall; und in einem Krystallpulver, von Alaun z. B., das längere Zeit mit seiner Lösung in Berührung bleibt, umgeben sich die an der Grenze liegenden Körnchen mit ebenen Flächen.

Die Erklärung für dies Verhalten liegt wieder in dem Bestreben des Krystalls, diejenige Form anzunehmen, bei der die Gesammtenergie der Oberfläche ein Minimum ist. Zwischen einem verletzten Krystall und seiner gesättigten Lösung besteht kein Gleichgewicht; es ist erst dann wieder hergestellt, wenn die Verletzung geheilt ist. Unter den Mineralien trifft man nicht selten solche verletzt gewesene und wieder geheilte Krystalle an, am häufigsten wohl bei

[1] Bull. min. 8, 145. 1885.
[2] Vergl. auch Liveing, Referat in Zeitschr. f. Kryst. **20**, 510.

Bergkrystall; während das eine Ende solcher Krystalle normal entwickelt ist, ist das andere mit zahllosen kleinen, einander parallelen Pyramidenspitzen bedeckt; die Krystalle waren ursprünglich mit diesem Ende aufgewachsen, sind dann durch Bewegungen der Erdkruste abgebrochen und sind hierauf noch weiter gewachsen, und zwar besonders stark an dem abgebrochenen Ende. Aehnliches trifft man bei Kalkspath, Epidot und andern Mineralien.

Auch das Auswachsen der Krystallskelette zu rings geschlossenen Krystallen ist nichts anderes als ein Ausheilen. Durch das schnelle Wachsen in der übersättigten, ruhig stehenden Lösung haben sie eine Form angenommen, die sich wohl für einige Zeit mit ihrer nächsten Umgebung, nicht aber mit der ganzen Lösung im Gleichgewicht befindet. Sobald daher durch Diffusion die Lösung in der nächsten Umgebung des wachsenden Kystalls geändert wird, ist das Gleichgewicht gestört, und indem er mit der anders concentrirten Lösung es wieder herstellt, werden die Lücken ausgefüllt und allmählich wird so aus dem Krystallskelett eine von Ebenen allseitig umschlossene Form.

Auch die jedem Analytiker bekannte Erscheinung, dass feinpulverig ausgefallene Niederschläge bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit ein grösseres Korn erhalten, findet in der Oberflächenspannung ihre Erklärung, indem diese dahin wirkt, dass die vorhandenen Oberflächen möglichst verkleinert werden, was nur durch Vergrösserung der einzelnen Krystalle bei gleichbleibender Gesammtmenge zu erreichen ist [1].

Ein anderer Erklärungsversuch über den Einfluss von Lösungsgenossen auf die Form der sich ausscheidenden Krystalle rührt von Retgers [2] her. Er sieht die Ursache darin, dass sich nach Zusatz des Lösungsgenossen die Art und Weise der Berührung zwischen der Fläche und der Flüssigkeit geändert habe, mit anderen Worten, dass die Kapillarattraktion zwischen beiden eine andere geworden sei. Diese Adhäsion hängt sowohl von der Natur der Flüssigkeit, als von derjenigen der Platte ab. Eine und dieselbe Flüssigkeit wird viel stärker an einer Platte einer gewissen Substanz haften als an der einer andern. Wie zwei verschiedene Platten aber verhalten sich zwei physikalisch verschiedene Flächen eines Krystalls, z. B. eine Oktaëder- und eine Würfelfläche eines regulären Cubooktaëders, beide können also gegenüber einer und derselben Flüssigkeit eine ganz verschiedene Kapillarattraktion besitzen und mit der Beschaffenheit der Flüssigkeit kann sich die Stärke der Kapillarattraktion ändern. Wenn z. B. Harnstoff zu einer Chlornatriumlösung gesetzt wird, so wäre anzunehmen, dass die Kapillarattraktion dieser Lösung auf den Oktaëderflächen sehr gross wäre. Die Lösung saugt sich sozusagen an den Oktaëderflächen an, verdrängt

---

[1] Vergl. W. Ostwald, Die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie 1894. S. 22.

[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 269. 1892.

dadurch jedesmal die Schicht gebrauchter und an Chlornatrium ärmer gewordenen Lösung und ermöglicht somit ein rasches Wachsen des Krystalls in der Richtung der Oktaëderflächen, während in der Richtung der Würfelflächen, wo die Kapillarattraktion geringer ist, das Wachsen verzögert wird. Es bilden sich daher nicht Würfel sondern Oktaëder.

Nach den Untersuchungen von Becke[1] über das Verhalten des Flussspaths gegen Lösungsmittel ist ein Zusammenhang anzunehmen zwischen der Form der Lösungsoberfläche und der vorherrschenden Krystallform. Der wachsende Krystall umgiebt sich mit den Flächen kleinster Lösungsgeschwindigkeit. Da sich diese mit dem Lösungsmittel ändert, wird die eine oder andere Form das kleinste Minimum der Lösungsgeschwindigkeit besitzen und sich vorherrschend ausbilden.

In der Regel ist die zuerst in irgend einer Lösung entstehende Form ziemlich flächenarm, entweder eine einfache Krystallform, oder eine Combination von mehreren Formen mit kleinen und einfachen Ableitungszahlen oder Indices. Erst wenn ein Krystall sich längere Zeit in seiner, Temperaturschwankungen ausgesetzten, oder durch verschiedenartige Lösungsgenossen abwechselnd verunreinigten Lösung befindet, treten noch andere, oft recht viele, kleine Flächen an ihm auf, die sich häufig durch weniger einfache Indices von den von Anfang an vorhandenen unterscheiden. So kommen an Sylvin, dessen Krystalle in der Regel nur von Würfel und Oktaëder begrenzt sind, bisweilen noch kleine Flächen vor, die ihrer Lage nach Pyramidenwürfeln, Ikositetraëdern und Achtundvierzigflächnern oder deren Hemiëdern angehören, und es ist wahrscheinlich, dass sie alle durch nachträgliche theilweise Auflösung, durch Anätzung, entstanden sind. Ebenso treten an Quarz, Kalkspath und andern Mineralien häufig kleine Flächen mit oft wenig einfachen Indices auf, denen wahrscheinlich eine ähnliche Entstehung zukommt (Praerosionsflächen, vergl. oben S. 83).

Wenn hierbei nur ein Theil eines Krystalls den Einwirkungen unterliegt, durch die neue Flächen entstehen, so werden nur an diesem Theil die neuen Flächen auftreten, am andern nicht; ein solcher Krystall kann dann leicht für hemimorph gehalten werden. Schon Frankenheim[2] hat dies beobachtet und sich mit folgenden Worten darüber geäussert:

„Man beobachtet zuweilen prismatische Krystalle von Kalkspath, Rutil und andern Mineralien, welche an dem einen Ende die Basis, an dem andern gegen die Axe des Prismas geneigte Flächen haben, und einige Krystallographen glauben darin das Zeichen einer Hemiëdrie zu erkennen. Der Krystall ist jedoch kein organischer Körper, dessen Theile an einander gebunden und auf einander wirksam sind. Bei dem Krystall wächst jeder Theil eines Ganzen

[1] F. Becke, Aetzversuche an Fluorit. T. M. M. XI, S. 424. 1890.
[2] P. A. 111, 60. 1860.

als ein Ganzes für sich. So gut wie ein Krystall an der einen Seite abgeschliffen werden kann, ohne dass die andere leidet, kann er auch an dem einen Ende, wenn dieses mit einer andern Flüssigkeit in Verbindung steht, gewisse Krystallflächen annehmen, ohne dass das entgegengesetzte Ende im geringsten davon berührt werde. An vielen Krystallen ist die Hemiëdrie unbekannt geblieben, weil die Flächen nicht vorkamen, an denen sie beobachtet werden konnte. Dafür hat man andern eine Hemiëdrie zugeschrieben, bei denen die Abwesenheit einiger Flächen nur zufällig war. Man kann sich leicht darin irren."

Alle nachträglich an einem Krystall entstandenen Flächen sind von den andern dadurch unterschieden, dass von ihnen keine Anwachskegel ausgehen, und das einseitige Wachsthum, das leicht hemimorph aussehende Krystalle erzeugen kann, wie überhaupt das ungleichmässige Wachsthum, verräth sich in dem Bau der Krystalle dadurch, dass die Anwachskegel nicht von der Mitte des Krystalls ausgehen.

Für den Einfluss von Lösungsgenossen auf die Bildung der verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes werden wir bei Besprechung von Polymorphie Beispiele kennen lernen.

Einfluss der Lösungsgenossen auf den Wassergehalt der sich ausscheidenden Verbindungen. Die bisher angestellten Untersuchungen haben ergeben, dass eine Verbindung aus einer Lösung, die noch andere Salze gelöst enthält, im allgemeinen wasserärmer krystallisirt, als aus ihrer rein wässerigen Lösung. So haben die Versuche von H. Precht und B. Wittjen[1] gezeigt, dass sich beim Eindampfen einer Lösung von Magnesiumsulfat bei ziemlich niedriger Temperatur nicht Bittersalz ($MgSO_4 . 7\,H_2O$), sondern Kieserit ($MgSO_4 . H_2O$) ausscheidet, wenn die Lösung zugleich Chlormagnesium enthält. Aus einer reinen Lösung von Natriumsulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur das Salz mit 10 Molekülen Wasser als Glaubersalz, aus einer Chlornatrium haltigen Lösung scheidet sich dagegen nach Versuchen von Retgers[2] das wasserfreie Salz als Thenardit ab. Aus rein wässeriger Lösung krystallisirt Calciumsulfat mit 2 Molekülen Wasser als Gyps, aus einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium, oder besser noch von beiden Salzen, dagegen nach Beobachtungen des Verfassers[3] als Anhydrit, wenn dafür Sorge getragen wird, dass dessen Bestandtheile (etwa $CaCl_2$ und $MgSO_4$) durch langsame Diffussion in der Chloridlösung sich vereinigen.

Bekannt ist es auch, dass concentrirte Salzlösungen auf schon vorhandene wasserhaltige Verbindungen wasserentziehend wirken. Die genaueste Untersuchung darüber haben in neuerer Zeit W. Spring und M. Lucion[4] an-

---

[1] B. B. 14, 2131.
[2] N. Jb. 1891, I. 276. [3] N. Jb. 1894, II. 259.
[4] Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 195—220. 1892.

gestellt, nachdem schon früher unter andern G. Rose[1] gezeigt hatte, dass Gyps durch längere Berührung mit einer concentrirten Chlornatriumlösung, allerdings bei erhöhter Temperatur, in Anhydrit umgewandelt werden kann. Die genannten Verfasser haben ihre Untersuchungen an Kupferhydroxyd angestellt und gefunden, dass die Salzlösungen wasserentziehend wirken und sogar eine vollständige Wasserabspaltung herbeiführen können; dass sie also ebenso wie Temperaturerhöhung wirken. In der wasserentziehenden Eigenschaft der Salzlösungen ist nach ihrer Ansicht wahrscheinlich der Grund dafür zu suchen, dass gewisse sedimentäre Schichten entwässerte Verbindungen (z. B. Rotheisenstein in rothem Sandstein und Schiefer) enthalten, während andere Schichten wasserhaltige Verbindungen (Brauneisenstein) führen. Bei der Entwässerung können ja die verschiedensten Ursachen mitwirken, eine liegt jedenfalls in der Einwirkung von Salzlösungen.

Erklärungsversuch: Der Vorgang bei der Auflösung eines Salzes in Wasser ist bis zu einem gewissen Grad mit dem Verdampfen einer Flüssigkeit (oder eines festen Körpers) in einem geschlossenen Raume zu vergleichen. Wie sich zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf für jede Temperatur schliesslich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem der Dampfdruck über der Flüssigkeit gleich ist der Dampftension in der Flüssigkeit, so tritt auch bei der Auflösung eines Salzes in Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem der Dampfdruck in der Lösung, oder der osmotische Druck, für eine bestimmte Temperatur einen bestimmten Grad erreicht und der Lösungstension des Salzes das Gleichgewicht hält; die Lösung ist für diese Temperatur und für das Salz, mit dem sie in dauernder Berührung ist, gesättigt. Sinkt jetzt die Temperatur, so wird der Dampfdruck abnehmen, ein Theil des Dampfes wird kondensirt und kehrt wieder zu der Flüssigkeit zurück und ebenso treten die Ionen des gelösten Salzes wieder zu Molekülen zusammen und festes Salz scheidet sich aus, so lange, bis für die niedere Temperatur wieder ein Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Salz und der Lösung eingetreten ist. Enthält die Lösung nur Ionen oder Moleküle eines einzigen Salzes, so hängt ein etwaiger Wassergehalt der sich ausscheidenden Krystalle im wesentlichen nur von der Temperatur, also von dem Dampfdruck in der Lösung ab, und ein Salz, das bei niederer Temperatur mit einem gewissen Gehalt an Krystallwasser krystallisirt, scheidet sich von einem höheren Temperaturgrad ab mit einem geringeren Wassergehalt, oder auch wasserfrei aus, wie dies für viele Verbindungen schon seit langem bekannt ist. Der Dampfdruck in einer Lösung, oder der osmotische Druck, hängt, wenn die Lösung nur mit einem Salz in Berührung ist, von der Zahl der in Lösung befindlichen Ionen- oder Moleküle, und diese von der Temperatur ab; bei gleicher Temperatur stellt sich daher immer, wenn im übrigen die Bedingungen unverändert bleiben, der gleiche osmotische Druck in der Lösung eines Salzes ein. Dagegen wird die Zahl der Moleküle und Ionen, und damit der osmotische Druck, auch bei gleicher Temperatur ein anderer, wenn die Lösung nicht eins, sondern mehrere Salze gelöst enthält. Haben diese Salze mit dem ersteren kein Ion gemeinschaftlich, wie hier Calciumsulfat und die Chloride, so nimmt die Löslichkeit des ersteren zu und die Zahl der Ionen wird grösser und damit der osmotische Druck in der Lösung stärker. In unserem speciellen Fall wird durch den Zutritt der Chloride die Zahl der Ionen besonders gross, da die Chloride in der Lösung fast vollständig dissociirt sind. Die Lösungsgenossen wirken demnach in demselben Sinne wie eine Temperaturerhöhung und bewirken wie diese eine Verstärkung des osmotischen Drucks und befördern damit, wenn sie in genügender Menge vorhanden sind, auch bei niederer Temperatur die Abscheidung von wasserärmerer Substanz.

---

[1] Monatsber. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. 17. Juli 1871.

Krystallausscheidung aus einer gemischten Lösung. Wenn mehrere Salze in Wasser aufgelöst wurden, so können aus der gemischten Lösung bei der Verdunstung des Lösungsmittels entweder wieder dieselben, oder aber auch andere Salze (vergl. oben S. 79) auskrystallisiren, und die sich ausscheidenden Salze können sich mehr oder weniger mit einander mischen oder zu Doppelsalzen verbinden (vergl. oben die Gibbs'sche Phasenregel). Im allgemeinen sind hier die folgenden Fälle möglich:

1) Die Salze bilden Mischkrystalle in allen Verhältnissen; es lässt sich eine lückenlose Mischungsreihe darstellen, die mit dem einen (schwerer löslichen) Salz beginnt und bei immer zunehmenden Gehalt am andern (leichter löslichen) Salz schliesslich mit diesem endet. Solche Mischungsreihen lassen sich mit isomorphen Salzen herstellen. (Beispiel: $MgSO_4.7H_2O$ und $ZnSO_4.7H_2O$. Ebenso K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$).

2) Die Salze (A und B) bilden Mischkrystalle, aber die Mischungsreihe besitzt eine Lücke; an dem einen inneren Ende der Reihe stehen Krystalle, die vorwiegend das eine Salz enthalten (A + B), am andern innern Ende solche, die vorwiegend das andere Salz enthalten (B + A); die Lücke zwischen beiden kann gross oder klein sein, so gross, dass die Krystalle des einen Salzes nur Spuren vom andern enthalten und so klein, dass die Mischbarkeit sich der des ersten Falles nähert. Derartige Mischbarkeit findet sich bei isomorphen (Beispiel: KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$), und isodimorphen Verbindungen (Beispiel: $MgSO_4.7H_2O$ und $FeSO_4.7H_2O$).

3) Die Salze (A und B) bilden Mischkrystalle (A + B) wie im vorhergehenden Fall, aber immer nur in sehr engen Grenzen, so dass oft gar keine Mischbarkeit zu erkennen ist, und in der Lücke der Mischungsreihe steht ein Doppelsalz (AB). Je nachdem das eine (A) oder andere (B) Salz vorherrscht, und je nach der Temperatur, krystallisirt aus der Lösung A + B allein, oder A + B und AB gleichzeitig, oder AB allein, oder B + A und AB gleichzeitig, oder schliesslich B + A allein. Solche Fälle treffen wir an, wenn Isodimorphie mit Doppelsalzbildung verbunden ist. (Beispiel: K_2SO_4 und Na_2SO_4). Noch complicirter werden die Verhältnisse, wenn die beiden Salze mehr als ein Doppelsalz, oder zwar gleiche, aber durch ihren Wassergehalt unterschiedene Doppelsalze bilden.

Ein Beispiel für den letzteren Fall haben wir durch K. van der Heide[1] in den Doppelsalzen von Kalium- und Magnesiumsulfat kennen gelernt. Aus einer Lösung, die gleichzeitig Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat enthält, scheiden sich, je nach dem Mengenverhältniss der beiden einfachen Salze und je nach der Temperatur, zwei durch ihren Wassergehalt unterschiedene Doppelsalze aus, von denen das eine die Zusammensetzung des Pikromerit oder Schönit ($K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$) hat, das andere sich vom Astrakanit dadurch unterscheidet, dass es K_2SO_4 statt Na_2SO_4

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 416—430.

enthält und deshalb Kaliumastrakanit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 4 H_2O$) genannt wird. Die Bedingungen, unter denen sich die eine oder die andere Verbindung bildet, sind kurz die folgenden:

Bei der Temperatur von — 4·5° liegt der kryohydratische Punkt, bei dem sich aus Eis und den beiden Sulfaten die gesättigte Lösung der letzteren bildet; bei — 3° beginnt die Bildung von Schönit aus den beiden Sulfaten; bei 47·2° verwandelt sich $MgSO_4 . 7 H_2O$ bei Gegenwart von Schönit in die stabile Modifikation von $MgSO_4 . 6 H_2O$. Bei 72° bildet sich bei Anwesenheit von $MgSO_4$ $6 H_2O$ aus Schönit das wasserärmere Doppelsalz Kaliumastrakanit; dasselbe bildet sich bei 92° aus Schönit bei Anwesenheit von Kaliumsulfat. Bei 106° findet Bildung von Kieserit ($MgSO_4 . H_2O$) statt bei Anwesenheit von Kaliumastrakanit.

Es ergiebt sich nebenbei auch aus diesen Versuchen, dass höhere Temperatur sowohl, als Anwesenheit eines andern gelösten Salzes die Abscheidung von wasserärmeren Salzen begünstigt. Es lässt sich daher erwarten, dass sich aus einer Lösung, die reich ist an andern Salzen, etwa noch KCl oder $MgCl_2$ enthält, das wasserärmere Salz, hier also Kaliumastrakanit, auch bei einer weit unter 72° liegenden Temperatur bilden kann, ebenso wie einfache Salze bei einer gleich niederen Temperatur aus salzreicher Lösung öfters wasserärmer sich ausscheiden, als aus ihrer rein wässerigen Lösung (vergl. S. 144).

4) Die beiden Salze (oder allgemein zwei Substanzen) mischen sich in verschiedenem Verhältniss, ohne, bei noch vorhandener chemischer Verwandtschaft, im Verhältniss von Isomorphie oder Isodimorphie zu stehen (sie sind symmorph, vergl. unter Morphotropie), oder ohne dass überhaupt eine Verwandtschaft zwischen ihnen aufzufinden wäre. Sie bilden vollkommen homogene Krystalle (Salmiak und Eisenchlorid, vergl. feste Lösungen) oder orientirte Verwachsungen.

5) Von den beiden Salzen krystallisirt jedes für sich allein, ohne von dem andern etwas in sich aufzunehmen; hierbei kommen natürlich Einschlüsse des einen Salzes im andern nicht in Betracht, da diese ja die Homogeneität der Krystalle, die immer vorausgesetzt wird, beeinträchtigen.

Vierter Theil.

Beziehungen zwischen der Form und der chemischen Zusammensetzung der Krystalle[1].

Unser früher ausgesprochener Satz, dass jeder selbstständigen chemischen Verbindung eine eigene Formenreihe zukomme, wird scheinbar durch die Thatsache widerlegt, dass Substanzen, deren Zusammensetzung durch genau dieselbe empirische Formel ausgedrückt werden kann, verschiedene Formenreihen besitzen. Kohlensaurer Kalk ($CaCO_3$) z. B. hat als Kalkspath eine hexagonal-rhomboëdrische Formenreihe, er hat aber auch als Aragonit eine rhombische Formenreihe; scheinbar derselbe Körper tritt uns hier in Formen gegenüber, die nicht den gleichen Grad von Symmetrie besitzen. Die Verbindung, deren Zusammensetzung durch die einfachste Formel TiO_2 ausgedrückt wird, krystallisirt in wenigstens drei verschiedenen Formenreihen, von denen zwei, die von Rutil und Anatas, sogar demselben Krystallsystem (dem quadratischen) angehören, aber doch nicht von derselben Grundform abgeleitet werden können, weil die Flächen des einen Körpers auf die Axen des andern bezogen, dem Gesetz der rationalen Axenschnitte nicht gehorchen.

Solche Substanzen, deren chemische Zusammensetzung durch die gleiche empirische Formel ausgedrückt werden kann, die aber verschiedene Formenreihen besitzen, nennt man polymorph, oder wenn sie nur zwei Formenreihen besitzen, dimorph, die Erscheinung selbst Polymorphie oder Dimorphie.

Auch noch nach einer andern Seite schien jener Satz widerlegt zu werden, indem nämlich Verbindungen, die eine chemisch verschiedene, wenn auch analoge Zusammensetzung haben, in ihrer Form so ähnlich sind, dass ein Unterschied zuerst nicht aufgefunden wurde, und die deswegen isomorph genannt wurden. Genauere Winkelmessungen lehrten bald, dass die Formen doch verschieden, wenn auch sehr ähnlich sind, so dass also für diese, eigentlich homöomorph zu nennenden Körper, jener Satz doch gilt. Sie sind verschieden zusammengesetzt, aber chemisch nahe verwandt, indem die Verschiedenheit nur darin liegt, dass statt des einen Elementes in der einen Verbindung

[1] Literatur: Arzruni, Physikal. Chemie der Krystalle. Braunschweig 1893. A. Fock, Einleitung in die chemische Krystallographie. Leipzig 1888. O. Lehmann, Molekularphysik. 2 Bde.

ein verwandtes Element oder eine sich ähnlich verhaltende Atomgruppe in der andern Verbindung enthalten ist. Solche Substanzen, die chemisch nahe verwandt sind (deren chemische Zusammensetzung durch eine analoge empirische Formel ausgedrückt werden kann) und die eine ähnliche Formenreihe besitzen, pflegt man isomorph, die Erscheinung Isomorphie zu nennen. Die je mit einander isomorphen Substanzen bilden je eine isomorphe Reihe.

Enthalten zwei oder mehr isomorphe Reihen Substanzen, die in mehr als einer Reihe auftreten, die also dimorph sind, so werden diese Reihen als eine isodimorphe Gruppe zusammengefasst und die Erscheinung selbst wird Isodimorphie genannt.

Bei der krystallographischen Untersuchung und Vergleichung von Kohlenstoffverbindungen hat es sich herausgestellt, dass es Atome und Atomgruppen giebt, welche durch ihre Substitution für Wasserstoff die Krystallform eines Körpers in einer Richtung auffallend stärker ändern als in andern, und „die gesetzmässige Aenderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituirenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe“ wurde mit dem Namen Morphotropie belegt. Der ursprünglich eng begrenzte Begriff wurde späterhin vielfach erweitert und hierdurch unbestimmter, so dass es zur Zeit nicht möglich ist, eine allgemein befriedigende Definition für Morphotropie zu geben, um so weniger, als das Gesetz, nach dem jene „gesetzmässigen Aenderungen“ erfolgen sollen, noch nicht aufgefunden ist.

Die als Polymorphie, Isomorphie, Isodimorphie und Morphotropie unterschiedenen Beziehungen zwischen Form und Zusammensetzung der Mineralien haben wir nun in dem folgenden Abschnitt eingehender zu besprechen. Dieser Theil der Mineralchemie wird wohl auch als chemische Krystallographie, von Arzruni sogar als physikalische Chemie der Krystalle bezeichnet, von der er doch nur ein kleines Gebiet umfasst.

I. Polymorphie.

Geschichtliches. Im Anfange dieses Jahrhunderts wurde die Krystallographie durch die Autorität ihres Begründers Haüy beherrscht. Der von ihm aufgestellte Satz, dass jedem Körper von bestimmter chemischer Beschaffenheit eine ihm eigene Form zukomme, wurde durch die Entdeckung, dass der von Kalkspath in seiner Form und seinen physikalischen Eigenschaften so verschiedene Aragonit dieselbe Zusammensetzung wie Kalkspath habe, zwar stark erschüttert, schien sich aber doch schliesslich zu bewähren, nachdem Stromeyer (1813) im Aragonit Strontium aufgefunden hatte. Der geringe Strontiumgehalt, so glaubte Haüy, habe den kohlensauren Kalk veranlasst, als Aragonit zu krystallisiren; als Bestätigung dieser Ansicht betrachtete er es, als bald darauf Strontiumcarbonat mit der Aragonitform gefunden wurde. Die vielfach schwankenden Ansichten

bekamen feste Gestalt, als Mitscherlich im Jahre 1821 die Entdeckung machte [1], dass das phosphorsaure Natron, $H_2NaPO_4.H_2O$, in zwei Formen auftreten kann, die nicht auf eine gemeinschaftliche Grundform bezogen werden können. Hier lag die Sache klar zu Tage. Die chemische Zusammensetzung war jedesmal genau dieselbe, die Formenreihe aber war verschieden. Bald darauf (1823) entdeckte Mitscherlich dieselbe Erscheinung am Schwefel, und damit war die Unhaltbarkeit des Haüy'schen Satzes in seinem ursprünglichem Sinne erwiesen. Mitscherlich konnte es als eine ausgemachte Thatsache ansehen: „dass ein und derselbe Körper, es ist gleichgültig, ob er zusammengesetzt ist oder einfach, zwei verschiedene krystallinische Formen annehmen kann“ [2]. Er bezieht dies auch gleich auf Schwefelkies und Markasit, Kalkspath und Aragonit. Die Erscheinung der Dimorphie war somit von Mitscherlich zuerst klar erkannt; ihren Namen bekam sie wenige Jahre später, vielleicht durch Haidinger.

In neuerer Zeit hat besonders O. Lehmann durch seine Untersuchungen über die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Modifikationen dimorpher Körper und ihr Verhalten beim Erwärmen unsere Kenntnisse erweitert. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es, als ob jeder Stoff, sobald nur die nöthigen Bedingungen gegeben sind, in vielen verschiedenen Formenreihen auftreten könne.

Nomenclatur. Der allgemeine Namen für das Auftreten einer Substanz in verschiedenen Formenreihen ist Polymorphie; die im Verhältniss der Polymorphie stehenden Körper eines Stoffes nennt man die Modifikationen des Stoffes; sind von einem Stoff nur zwei Modifikationen bekannt, so sagt man auch, er sei dimorph; vielfach wird dieses Wort auch dann noch beibehalten, wenn mehr als zwei Modifikationen von einem Stoff bekannt sind und man gebraucht dann das Wort Dimorphie ebenso wie Polymorphie. Sind Elemente polymorph, so wird die Erscheinung vielfach noch nach dem Vorgang von Berzelius Allotropie [3] genannt. Alle diese Worte sollen weiter nichts ausdrücken als die Thatsache, dass derselbe Stoff zwei oder mehr als zwei verschiedene Formenreihen bildet. Nicht ganz dasselbe wie Dimorphie oder Polymorphie drückt das Wort Heteromorphie aus. „Während man die Ausdrücke dimorph, polymorph in Bezug auf die Substanz anwendet, kann man das Verhältniss der Minerale, welche dieselbe Substanz in verschiedenen Formen darstellen, als Heteromorphie bezeichnen und demnach sagen: Die Substanz kohlensaurer Kalk ist dimorph, die Minerale Kalkspath und Aragonit sind heteromorph“ [4].

---

[1] Ann. chim. **19**, 411. 1821.

[2] Ueber die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren; gelesen in der Akad. d. Wissensch. am 26. Juni 1823. Berlin.

[3] Vergl. aber auch folgende Seite.

[4] G. Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie. 4. Aufl. S. 257.

Auf Grund von gewissen Vorstellungen, die man sich von der Constitution der Verbindungen macht, unterscheidet man die polymorphen Stoffe auch als physikalisch isomer oder polymer und als chemisch isomer oder metamer u. s. w., je nachdem man die Verschiedenheit in der Grösse des Moleküls oder in der Anordnung der Atome innerhalb eines Moleküls suchen zu sollen glaubt.

Nach dem Verhalten, das die verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes bei Temperatur- oder Druckänderung zeigen, kann man sie mit O. Lehmann als enantiotrop oder monotrop unterscheiden, je nachdem sich die Modifikationen durch Temperaturänderung beliebig ineinander überführen lassen, etwa wie Wasser in Eis und Dampf, oder sich nur in einem Sinn, nicht aber in dem entgegengesetzten umwandeln lassen. Von van't Hoff, dem sich O. Lehmann anschliesst, wird häufig für enantiotrope und monotrope Umwandlung der Ausdruck allotrope Umwandlung gebraucht, und O. Lehmann[1] empfiehlt, fernerhin unter Allotropie ausschliesslich Enantiotropie und Monotropie zu verstehen.

Unterschiede heteromorpher Körper. Die verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes unterscheiden sich mehr oder weniger deutlich:

1) im chemischen Verhalten;

2) in den physikalischen Eigenschaften;

3) in der Form; ferner

4) durch die Umstände, unter denen sie entstehen; und

5) durch ihre Beständigkeit und Umwandlungsfähigkeit bei Temperaturänderung.

1) Die Verschiedenheit im chemischen Verhalten polymorpher Körper äussert sich bei ihrer Behandlung mit chemischen Reagentien in ungleicher Löslichkeit, Zersetzbarkeit, Oxydationsfähigkeit u. s. w. In der Regel aber verhalten sich die Modifikationen dimorpher Körper gegen Reagentien so wenig verschieden, dass überhaupt kaum von einem verschiedenen chemischen Verhalten gesprochen werden kann. Einige Beispiele sind:

Kohlenstoff wird als Diamant von Oxydationsmitteln nicht merklich angegriffen, wird dagegen als Graphit von Oxydationsmitteln zerstört. Das was man bisher als Graphit zusammenfasste, verhält sich aber nach den Untersuchungen von W. Luzi[2] gegen Oxydation verschieden, so dass man zwei Modifikationen Graphit und Graphitit unterscheiden kann. Graphit bläht sich auf, wenn er mit concentrirter, rother rauchender Salpetersäure durchfeuchtet und geglüht wird, Graphitit bläht sich nicht auf. Graphit ver-

[1] Molekularphysik II, 398.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 4085—4095. 1891; 25, 1378—1385. 1892. Diss. Leipzig 1891.

wandelt sich bei Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und concentrirter Salpetersäure in das unlösliche, gelbe, krystallinische Graphitoxyd oder Graphitsäure von der Zusammensetzung $C_{24}H_9O_{13}$ (57.03 % C. 1.78 % H. 41.2 % O); daneben bildet sich Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12}$, und bei fortgesetzter Oxydation geht schliesslich alle Graphitsäure in Mellithsäure über. Graphitit giebt bei derselben Behandlung unlösliches Graphititoxyd, das aus 51.95 % C, 1.55 H und 46.50 O besteht. Ebenso verhält sich amorpher Graphitit, während gewöhnlicher amorpher Kohlenstoff, wie man ihn durch Behandeln von Holzkohle mit Chlor bei höherer Temperatur gewinnt, ebenso wie der Schungit Inostranzeffs und Graphitoid Sauers durch das Oxydationsgemisch gänzlich aufgelöst werden, ohne die geringste Spur von Graphitoxyd zu liefern; beide gehören nicht zu Graphit, sondern sind sehr kohlenstoffreiche Kohlen[1].

Schwefel. Rhombischer und monokliner Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff u. s. w. löslich und wird durch Salpetersäure oxydirt; der sogen. schwarze Schwefel ist nach F. Knapp[2] unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen, selbst bei 200°. Er wird nicht angegriffen oder gelöst von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat; er widersteht dem Königswasser, in kochender Aetznatron- oder Kalilauge wird er nicht verändert. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennt er unter Bildung von SO_2, ohne Rückstand wie rhombischer Schwefel, aber bei Luftabschluss ist er bis zur vollsten Glühhitze beständig und nicht zu verflüchtigen.

Kieselsäure (SiO_2) ist als Quarz unlöslich in Kalilauge, als Tridymit darin löslich.

Arsenige Säure löst sich in der regulären Modifikation in Nitrobenzol auf, während von amorpher glasiger arseniger Säure sich keine Spur darin löst[3].

Calciumcarbonat soll als Kalkspath langsamer von Säuren gelöst werden als Aragonit (vergl. S. 82).

Aluminiumsilicat verwittert leicht, wenn es als Andalusit, schwer, wenn es als Cyanit krystallisirt ist; in ihrem sonstigen chemischen Verhalten, Reagentien gegenüber, zeigen beide Mineralien nach den Versuchen von C. Dölter[4] nur geringfügige Unterschiede.

Nach den Versuchen von C. Dölter[4] verhalten sich die verschiedenen Modifikationen der folgenden Substanzen gegen chemische Reagentien so ähnlich, dass überhaupt kein Unterschied wahrgenommen werden konnte:

---

[1] Vergl. auch H. Moissan, Étude des différents variétés de graphite. C. r. 119, Nr. 24. 1894.
[2] Journ. f. prakt. Chem. N. F. 38, 55. 1888.
[3] H. Biltz, Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. 1895. S. 85.
[4] Ueber das chemische Verhalten einiger dimorpher Mineralien. N. Jb. 1894, II, S. 265—277.

Epidot und Zoisit — Enstatit und Anthophyllit — Zinkblende und Wurtzit.

Dagegen soll Mikroklin (von Pikes-Peak) durch Sodalösung viel leichter zersetzt werden als Orthoklas (frischer Adular). Beide Mineralien wurden in fein gepulvertem Zustand in verschraubten Eisenröhren mit 15procentiger Sodalösung behandelt und vor dem Verschrauben Kohlensäure eingeleitet. Die Temperatur betrug 200° und die Versuchsdauer 7 Wochen. Nach dieser Zeit war von Mikroklin die zehnfache Menge Kali in Lösung gegangen wie von Orthoklas.

2) Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes sind durchgehends verschieden, so dass es genügt, einige Beispiele zu nennen:

Das specifische Gewicht ist für:

Schwefel[1]	1. Modifikation	2·0788	2. Modifikation	1·958		
	3. „	2·045	5. „	2·135		
Selen[1]	1. „	4·47	3. „	4·799		
Kohlenstoff (C)	als Diamant	3·5	als Graphit und Graphitit	2		
Kieselsäure (SiO_2)	„ Quarz	2·65	„ Tridymit	2·28		
Titansäure (TiO_2)	„ Rutil	4·3	„ Anatas	3·9	als Brookit	4·1
Schwefeleisen (FeS_2)	„ Schwefelkies	5	„ Markasit	4·7		
Calciumcarbonat ($CaCO_3$)	„ Kalkspath	2·7	„ Aragonit	2·9		
Aluminiumsilicat (Al_2SiO_5)	„ Andalusit	3·1—3·2	„ Cyanit	3·6		

Die Spaltbarkeit geht bei Diamant nach den vier Richtungen des Oktaëders, bei Graphit nach nur einer Richtung, der Basis; bei Rutil nach den Flächen des quadratischen Prismas, bei Anatas nach der Basis; Kalkspath spaltet sehr leicht nach den Rhomboëderflächen, Aragonit besitzt keine deutliche Spaltbarkeit; Cyanit lässt sich ziemlich leicht nach einer Richtung spalten, Andalusit nach keiner.

In der Härte bieten uns den grössten Unterschied Diamant und Graphit, Diamant ist das härteste Mineral, Graphit eins der weichsten; Aragonit ist merkbar härter als Kalkspath, Markasit fast ebenso hart als Schwefelkies; aber auch bei den scheinbar gleich harten sind Unterschiede in der Härte vorhanden, nur treten sie wegen der wenig empfindlichen Methoden, nach denen die Härte meist bestimmt wird, nicht deutlich hervor.

Dass auch das optische Verhalten der verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes verschieden ist, wenn sie verschiedenen Systemen angehören, braucht nicht erst durch besondere Beispiele belegt zu werden. Dass es auch verschieden ist, wenn sie zum selben System gehören, zeigt Rutil und Anatas; Rutil ist positiv, Anatas negativ doppelbrechend und die Brechungscoëfficienten für den ordentlichen und ausserordentlichen Strahl sind:

Rutil $\omega = 2.6158 \qquad \varepsilon = 2.9029$ f. Na-Licht

Anatas $\omega = 2.535 \qquad \varepsilon = 2.496$

[1] Cit. nach W. Muthmann, Z. Kr. **22**, 503. 1894. Ueber die Modifikationen vergl. weiter unten.

Der Schmelzpunkt ist, wie wir schon früher (S. 64) gesehen haben, gleichfalls für die verschiedenen Modifikationen eines Stoffes verschieden, wenn es auch, wegen der eintretenden Umwandlung, nicht immer möglich ist, ihn für jede einzelne zu bestimmen.

Oxydations- und Lösungswärme. Sind die Oxydationsprodukte nicht wie bei Kohlenstoff verschieden, sondern identisch, so lässt sich doch die Verschiedenheit der polymorphen Stoffe in ihrer Oxydations- oder Lösungswärme erkennen. So liefert z. B. Schwefel bei der Oxydation (Verbrennung) schweflige Säure (SO_2), die dasselbe Verhalten zeigt, einerlei, ob sie aus rhombischem oder monoklinem Schwefel entstanden ist, die zur Bildung von gleichen Gewichtsmengen nöthige Oxydationswärme aber ist verschieden[1]:

			Oxydationswärme (SO_2)
Rhombischer Schwefel,	in CS_2	löslich	710.8 Kalorien
Monokliner „	„ CS_2	„	717.2 „
Amorpher „	„ CS_2	unlöslich . . .	719.9 „

Ebenso ist die Lösungswärme der verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes verschieden. Es beträgt z. B. die Lösungswärme des Antimonoxyds in Flusssäure

für die reguläre Modifikation (Senarmontit) . . . . . 9.5 Kalorien
für die rhombische Modifikation (Valentinit) . . . . . 10.1 „ [2]

3) Die Formen der verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes sind in der Regel leicht als verschieden zu erkennen, wenn sie verschiedenen Systemen angehören; aber auch wenn sie zu demselben System gehören, ist ihre Verschiedenheit leicht festzustellen, weil die Formen der einen Modifikation nach dem Gesetz der rationalen Axenschnitte nicht auf die der andern bezogen werden können. Rutil und Anatas (TiO_2) krystallisiren beide quadratisch. An Rutil tritt eine Pyramide auf, deren Flächen sich unter $123^0\,7^1/_2{}'$, an Anatas eine solche, deren Flächen sich unter $97^0\,51'$ schneiden. Hieraus berechnet man als:

Axenverhältniss für Rutil a : c = 1 : 0.6442
„ „ Anatas a : c = 1 : 1.7771.

Gehörten beide zur selben Formenreihe, so müssten die Längen ihrer Verticalaxen (c) in einem rationalen Verhältniss stehen, es ist aber:

$$\frac{1.7771}{0.6442} = 2.7586 \ldots \text{ also irrational.}$$

Wenn somit die Formenreihen heteromorpher Körper immer verschieden sind, so ist doch bisweilen eine gewisse Aehnlichkeit im Habitus der Krystall-

[1] Petersen, Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 621. 1891.
[2] Guntz, C. r. 98, 303. 1884. Referat in Z. Kr. 11, 190.

formen nicht zu verkennen, worauf wohl Pasteur zuerst aufmerksam gemacht hat. An Aragonit tritt ein Prisma auf, dessen Flächen sich unter 116° 16′ schneiden; durch Zutritt der Längsfläche entsteht ein scheinbar hexagonales Prisma; die Aehnlichkeit mit einem solchen wird noch grösser dadurch, dass drei oder mehr Individuen nach den Prismenflächen zwillingsartig verwachsen. Tritt an einem solchen Zwilling als Endbegrenzung die Basis auf, so kann die Form bei flüchtiger Betrachtung wohl für ein hexagonales Prisma mit Basis gehalten werden.

A. Scacchi[1] nannte solche Substanzen, die dimorph sind, sich aber in ihrer Form ähnlich sehen, polysymmetrisch. „Polysymmetrie ist die Eigenschaft gewisser Körper, dieselbe (genauer eine ähnliche) Krystallform mit verschiedenem Symmetriegesetz und verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu haben", indess hat sich diese Bezeichnung wenig eingebürgert. Andere, wie Retgers[2], rechnen diese Erscheinung zur Morphotropie.

4) Die Entstehung dieser oder jener Modifikation eines polymorphen Stoffes hängt von Bedingungen ab, die bis jetzt nur wenig bekannt sind. Von entscheidendem Einfluss ist meist die Temperatur, weniger der Druck, oft die Beschaffenheit des Mediums (z. B. reine oder unreine Lösung), aus der die Krystalle sich abscheiden, die Concentration des Mediums u. s. w. Es wird hierbei vorausgesetzt, dass das Medium, aus dem die Krystalle sich ausscheiden sollen, nicht schon Krystalle oder Krystallbruchstücke von der einen oder andern Modifikation enthält, denn diese führen in ihrer Umgebung fast immer erst zur Ausscheidung von Krystallen ihrer Modifikation.

Am genauesten ist der Einfluss von Lösungsgenossen und der Temperatur wohl an Calciumcarbonat untersucht worden, zuerst von G. Rose[3], später von H. Credner[4], M. Bauer[5], H. Vater[6] und anderen. Aus kohlensäurehaltigem Wasser scheidet sich hiernach das Calciumcarbonat ab als:

---

[1] Z. g. G. 1864, 35.

[2] Zeitschr. f. phys. Chemie 6, 201. 1890.

[3] G. Rose, Ueber die Bildung des Kalkspaths und des Aragonits. P. A. 42, 353. 1837. Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Abhandlgn. der Kgl. Akad. d. Wissensch. Berlin 1856, S. 1; 1858, S. 63. Monatsber. der Kgl. Akad. d. Wissensch. 1860, S. 365 u. 575.

[4] Hermann Credner, Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalkes. Journ. f. prakt. Chemie 110, 292. 1870.

[5] Max Bauer, Beiträge zur Mineralogie. 12. Ueber eine Pseudomorphose von Aragonit nach Kalkspath. N. Jb. 1890, I, 12.

[6] Heinrich Vater, Ueber den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. I. Z. Kr. 21, 433. II. Z. Kr. 22, 209. 1893.

Kalkspath:	Aragonit:
Aus reiner kalter Lösung (Grundrhomboëder).	Aus reiner heisser Lösung (spiessige, langprismatische Krystalle).
Durch Diffusion aus Lösungen eines Kalksalzes ($CaCl_2$) und Carbonats ($KHCO_3$), selbst wenn als Lösungsgenosse ein Sulfat oder ein Baryumsalz zugegen ist.	Durch Verdunstung aus einer Lösung, die Strontiumcarbonat, ein Blei- oder Baryumsalz, oder Gyps[1] enthält.
Aus einer Lösung, die kieselsaures Kali oder kieselsaures Natron enthält. (Flächenreiche Krystalle.)	

Debray[2] hat die Bedingungen zu ermitteln versucht, unter denen sich reguläre und monokline Krystalle von arseniger Säure (As_2O_3) bilden, und gefunden, dass bei Krystallisation auf trocknem Wege, durch Sublimation bei hoher Temperatur Krystalle der monoklinen, bei niederer Temperatur Krystalle der regulären Modifikation entstehen. Aus reinen Lösungen scheiden sich Krystalle der monoklinen Modifikation nur bei sehr hoher Temperatur ab, aus unreinen Lösungen dagegen, z. B. solchen, die arsenigsaures Kali enthalten, scheiden sie sich auch schon bei niederer Temperatur ab. Ebenso entstehen von Antimonoxyd (Sb_2O_3) durch Sublimation bei hoher Temperatur Krystalle der rhombischen, bei niederer Temperatur solche der regulären Modifikation; aus Lösungen scheiden sich rhombische Krystalle gleichfalls bei hoher, reguläre bei niederer Temperatur ab.

Titansäure scheidet sich aus einer Phosphorsalzperle, in genügender Menge zugesetzt, bei Rothgluth als Anatas aus. Bei stärkerer Gluth entsteht gleichzeitig Rutil, um so mehr, je höher die Temperatur steigt, bis schliesslich aller Anatas verschwindet und sich nur noch Rutil bildet[3], so dass also hier die Rutil- und Anatasbildung ganz von der Temperatur abhängt.

Quecksilbersulfid scheidet sich aus sulfathaltiger Lösung als Metacinnabarit aus, wenn die Temperatur unter 45° liegt. Im offenen Gefäss sublimirt HgS als schwarzes Sulfid, in geschlossenem Gefäss dagegen, also bei höherem Druck, als rother Zinnober[4].

Schwefel, der mindestens sechs Modifikationen zu bilden vermag, verhält sich nach W. Muthmann[5] und anderen wie folgt:

[1] Dass sich aus einer gypshaltigen Lösung $CaCO_3$ als Aragonit abscheidet, hat schon Becquerel beobachtet (Journ. f. prakt. Chemie **56**, 476. 1852.)

[2] C. r. **58**, 1209. Vergl. C. W. C. Fuchs, Die künstlich dargestellten Mineralien. S. 84.

[3] Bruno Doss, N. Jb. 1894, II, 156.

[4] A. Schrauf, Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. **41**, 349—399. 1891.

[5] Z. Kr. **17**, 336—367. 1890. Vergl. unten S. 171.

Die erste Schwefelmodifikation (entsprechend dem natürlichen Schwefel), rhombisch, entsteht aus kalt gesättigten Lösungen, aber auch aus Schmelzfluss (siehe unten).

Die zweite Schwefelmodifikation (von Mitscherlich entdeckt), monoklin, entsteht am leichtesten aus dem Schmelzfluss, aber auch aus Lösungen.

Aus einer im Sieden (86°) gesättigten Auflösung von Schwefel in Benzol scheiden sich zwischen 80° und 75° Prismen gleichzeitig mit Oktaëdern aus. Während aber diese ihre Durchsichtigkeit bewahren, werden die Prismen fast sogleich undurchsichtig. Die Temperatur, innerhalb welcher die Prismen sich abzuscheiden anfangen, liegt zwischen 80° und 24°; aus wenig concentrirten Lösungen scheiden sie sich noch bei der niederen Temperatur, aus concentrirten Lösungen nur bei höherer Temperatur ab; unter 22° bilden sich nur rhombische Krystalle[1].

Die dritte Schwefelmodifikation (von Gernez entdeckt, „soufre nacré"), monoklin, entsteht bei der Abscheidung von Schwefel auf chemischem Wege aus manchen Verbindungen; z. B. aus einer alkoholischen Lösung von mehrfach Schwefelammonium (Lösung von S in $(NH_4)_2S$) durch den Einfluss der atmosphärischen Luft; bei langsamer Diffusion der Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und saurem schwefelsaurem Kali (besonders schöne, perlmutterglänzende Krystalle); durch Fällen von kalt gesättigten Lösungen, z. B. aus Wasserstoffpersulfid (HS_2) durch Vermischen mit Aether oder aus einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff durch Vermischen mit Aether. Die Krystalle gehen an der Luft unter Erhaltung ihrer Form sehr bald in die erste Modifikation über.

Die vierte Modifikation, gleichfalls monoklin, sehr labil, entstand aus einer mit Schwefel gesättigten alkoholischen Schwefelammoniumlösung, die mit der vierfachen Menge Alkohol verdünnt war, durch Einwirkung der Luft bei + 4°.

Die sechste Modifikation, der sogen. schwarze Schwefel, hexagonal, sehr stabil, bildet sich in geringer Menge durch plötzliche Einwirkung eines hohen, weit über dem Siedepunkt liegenden Hitzegrades auf den gelben Schwefel, oder auch bei Darstellung von Schwefelleber durch Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat und Schwefel[2].

Schwefel ist fernerhin ein geeignetes Material, um zu zeigen, dass die eine oder andere Modifikation durch Krystallstückchen, die der einen oder anderen Modifikation angehören, erzeugt werden kann.

Man bringt Schwefel in ein U-förmig gebogenes Glasrohr, schmilzt ihn bei 125—130° in einem Bad von Chlorcalcium und lässt ihn im kochenden Wasserbad (wo seine Temperatur nahezu gleich der Umwandlungstemperatur von rhombischem und monoklinem Schwefel ist) unter Vermeidung jeder Erschütterung abkühlen; er bleibt dann flüssig. Bringt man nun in den einen Arm rhombischen Schwefel, so wird der Schwefel hier in der rhombischen Modifikation fest. Bringt man in den

[1] Sainte-Claire Deville, C. r. 32, u. Journ. f. prakt. Chem. 56, 363. 1852.
[2] F. Knapp, Journ. f. prakt. Chemie. N. F. 38, 55. 1888.

andern Arm monoklinen Schwefel, so wird der Schwefel hier in der monoklinen Modifikation fest. Beide Modifikationen stossen aneinander, sind klar und äusserlich kaum zu unterscheiden. Lässt man nun das Wasserbad einige Minuten abkühlen, so wird der monokline Schwefel an der Stelle, wo er mit dem rhombischen zusammenstösst, trüb und bald ist der monokline vollständig in den rhombischen umgewandelt.

Bei Abwesenheit von monoklinem Schwefel gelingt es, den rhombischen noch bei einer Temperatur von ca. 112° wachsen zu lassen; bei 113° dagegen wächst er nicht weiter, sondern schmilzt bei dieser Temperatur (ohne vorher in die monokline Modifikation überzugehen), vorausgesetzt, dass die Stückchen sehr klein sind, so dass sie schnell durch ihre ganze Masse die Temperatur des Schmelzpunkts annehmen können; Stückchen von nur wenigen Millimeter Dicke dagegen werden bei dieser Temperatur trüb, indem sie in monoklinen Schwefel übergehen, der nun erst bei 117·4° schmilzt[1].

Ebenso kann man monoklinen Schwefel bei einer unter seinem Umwandlungspunkt (95·6°) liegenden Temperatur krystallisiren lassen, wenn man die überkaltete Schmelze mit einem Stück monoklinen Schwefel berührt.

Ueber den Einfluss der Concentration auf die Herausbildung dieser oder jener Modifikation liegen nur wenig zuverlässige Beobachtungen vor. Nach einer Angabe von G. Rose soll aus einer sehr verdünnten Lösung von Calciumbicarbonat sich Calciumcarbonat nicht wie sonst als Kalkspath, sondern als Aragonit abscheiden, eine Beobachtung, die weder M. Bauer noch H. Vater bei ihren Versuchen bestätigt fanden. Bittersalz ($MgSO_4 . 7 H_2O$) soll aus wenig übersättigter Lösung in der bekannten rhombischen Modifikation, aus stark übersättigter Lösung aber in einer monoklinen Modifikation sich abscheiden[2]. — Durch schnelles Abkühlen geschmolzener Massen entsteht häufig eine Modifikation, die labil ist und bald in eine andere übergeht; so entsteht die schwarze Modifikation von Quecksilbersulfid HgS (als Mineral Metacinnabarit genannt), wenn Zinnober stark erhitzt und schnell gekühlt wird; durch Schütteln oder Reiben aber wandelt sie sich leicht in die rothe Modifikation wieder um[3]. Durch schnelles Abkühlen von $MgSiO_3$-reichen Schmelzen entsteht statt des rhombischen ein monoklines oder triklines Magnesiasilicat, von der Zusammensetzung des Enstatit $MgSiO_3$.

Weitere Beispiele über den Einfluss der Temperatur auf die Entstehung der verschiedenen Modifikationen finden sich unter den enantiotropen Körpern; dort werden wir auch sehen, welchen Einfluss der Druck hierauf ausübt. Hier genügen einige Beispiele. Jodsilber krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur und unter einfachem Atmosphärendruck hexagonal, wird aber unter unverändertem Druck bei 146° regulär. Wird aber ein Druck von 2500 kg auf den Quadratcentimeter ausgeübt, so geht es schon bei 20° aus der hexa-

[1] D. Gernez, Sur les circonstances de production des deux variétés prismatique et octaédrique du soufre. C. r. 83. S. 217. 1876.

[2] Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867, [2] 8, 6. Ann. chim. phys. 1869, [4] 18, 260. Haidinger, P. A. 6, 191. 1826; 11, 177. 1827. (Citirt nach Arzruni, Phys. Chem. d. Kryst. S. 44.)

[3] Fuchs, P. A. 31, 581. 1834. Vergl. A. Schrauf, Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanst. 1891, 41, 358.

gonalen in die reguläre Modifikation über. Würden die Krystalle unter einem solchem Druck bei 20° sich bilden, so müssten sie regulär werden. Kohlenstoff, der in geschmolzenem Eisen löslich ist, krystallisirt daraus unter einfachem Atmosphärendruck als Graphit, unter starkem Druck aber als Diamant[1].

5) Während die Entstehung der verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes von verschiedenen Umständen abhängt, wird ihre Existenzfähigkeit hauptsächlich von der Temperatur, weniger vom Druck beschränkt. Wird diese geändert, so kann eine Umwandlung der einen in eine andere Modifikation eintreten, während bei gleich bleibender Temperatur auch die labile Modifikation lange Zeit bestehen bleiben kann.

Von besonderem Interesse ist daher das Verhalten der verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes beim Erwärmen. In vielen Fällen lässt sich die eine Modifikation A durch Temperaturänderung in eine andere Modifikation B, und B durch Temperaturänderung im entgegengesetztem Sinn in A umwandeln. Die Modifikationen, die sich in dieser Weise verhalten, nennen wir mit O. Lehmann *enantiotrop*. In andern Fällen lässt sich wohl eine Modifikation durch Temperaturänderung in eine andere, aber diese sich nicht wieder in jene umwandeln; solche Modifikationen nennen wir mit O. Lehmann *monotrop*. Lässt sich eine Modifikation bei einer bestimmten Temperatur in eine andere überführen, so nennt man diese die *Umwandlungstemperatur*.

Enantiotrope Körper. Das charakteristische Verhalten der enantiotropen Körper bei Temperaturänderungen fasst O. Lehmann im ersten Band seiner Molekularphysik S. 187 mit folgenden Worten zusammen:

„Bei den enantiotropen Körpern existirt eine bestimmte (normale) Umwandlungstemperatur derart, dass, wenn die beiden Modifikationen in Berührung sind, bei Erwärmung über diese Temperatur sich die Grenzfläche im einen Sinne verschiebt, bei Abkühlung unter dieselbe im andern Sinne. Von den beiden Modifikationen ist also, je nachdem die Temperatur unter oder über der Umwandlungstemperatur liegt, die eine oder die andere die stabile. Die Umwandlung über der Umwandlungstemperatur ist von Wärmebindung, die andere von Wärmeentbindung begleitet. Sind die beiden Modifikationen nicht in Berührung, so kann die Umwandlungstemperatur sowohl im einen Sinne wie im andern überschritten werden, es ist sowohl Ueberkühlung wie auch Ueberhitzung möglich, doch letztere meist nur in geringem Maasse; schliesslich tritt spontane Umwandlung in die bei der betreffenden Temperatur stabile Modifikation ein. Erfolgt die Umwandlung bei einer Temperatur, die nur sehr wenig unter der Umwandlungstemperatur liegt, so ist die Geschwindigkeit der Umwandlung nur sehr klein. Sinkt die Tem-

[1] Vergl. unter Nachbildung.

peratur, so wird die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch grösser, doch nicht proportional der Ueberkühlung, denn bald erreicht sie ein Maximum, so dass bei noch weiter schreitender Abkühlung wieder Abnahme eintritt und sich der Werth der Umwandlungsgeschwindigkeit langsam der Null nähert. Die Temperatur, bei welcher dieser Werth erreicht wird, möge die Indifferenztemperatur heissen."

Wie man leicht erkennt, bietet dies Verhalten der enantiotropen Körper sehr viel Aehnlichkeit mit dem Uebergang eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand. Hier wie dort tritt die Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur ein, hier wie dort kann aber auch, wenn die beiden Modifikationen nicht in Berührung sind, Ueberkühlung eintreten, hier wie dort findet bei der Umwandlung in gleichem (positivem oder negativem) Sinn Wärmeentwicklung statt. Ein Unterschied, dem aber eine wesentliche Bedeutung nicht zugesprochen werden kann, liegt darin, dass hier öfters Ueberhitzung eintritt, was dort noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden konnte. M. S. Frankenheim[1], der viele Beobachtungen über die Umwandlungen der Modifikationen polymorpher Körper angestellt hat, hat wohl zuerst auf diese Analogie hingewiesen. Die Aehnlichkeit in dem Verhalten geht noch weiter; ebenso wie dort der Schmelz- und Siedepunkt, wird hier die Umwandlungstemperatur vom Druck beeinflusst, und ist die Umwandlung immer von einer Volumänderung begleitet.

Die Volumänderung, welche mit der Umwandlung verbunden ist, folgt bei Temperaturänderung nicht immer in gleichem Sinne, etwa so, dass bei den durch Temperaturerhöhung vor sich gehenden Umwandlungen immer Volumvergrösserung, bei den durch Sinken der Temperatur vor sich gehenden Umwandlungen immer Volumverminderung einträte. Vielmehr können die durch fortgesetzte Temperatursteigerung nach einander entstehenden Modifikationen eines Stoffes bald grösseres, bald kleineres Volumen haben, als die ursprüngliche Modifikation. Eins der besten Beispiele hierfür ist das salpetersaure Ammoniak, von dem vier verschiedene Modifikationen bekannt sind, deren Umwandlungstemperaturen bei ungefähr 35°, 86° und 125° liegen; die bei niederer Temperatur stabile rhombische Modifikation α geht bei 35° in eine andere rhombische Modifikation β, diese bei 86° in eine rhomboëdrische und diese wieder bei 125° in eine reguläre Modifikation über. Nach den Untersuchungen von M. Bellati und R. Romanese[2] findet bei 35° eine Volumvergrösserung, bei 86° eine Volumverminderung, bei 125° wieder eine Volumvergrösserung

[1] Ueber die Isomerie. Journ. f. prakt. Chemie **16**, 1. 1839. Chemische und krystallonomische Beobachtungen. P. A. **40**, 447. 1837. Ueber die Isomerie bei dem salpetersauren Kali und dem kohlensauren Kalk. P. A. **92**, 354. 1854. Ueber die Krystallform einiger salpetersauren und kohlensauren Salze. P. A. **93**, 14. 1854.

[2] Referat in Z. Kr. **14**, 78.

statt. Setzt man das Volumen für 0° = 1, so beträgt die Volumvergrösserung bei 35° = 0·0330, die Volumverminderung bei 86° = 0·0143. Die bei 95·6° erfolgende Umwandlung des rhombischen Schwefels in den monoklinen ist mit Volumvergrösserung, die bei 146° erfolgende Umwandlung des hexagonalen Jodsilbers in das reguläre ist dagegen mit Volumverminderung verbunden.

In Folge der Volumänderung treten in der neu entstehenden Modifikation vielfach Spannungen auf, die sich durch Sprünge oder Zwillingsbildung nach Gleitflächen (Leadhillit) ausgleichen.

Der Einfluss des Drucks auf die Umwandlungstemperatur äussert sich je nach der eintretenden Volumänderung in positivem oder negativem Sinn, d. h. durch Drucksteigerung wird die Umwandlungstemperatur sinken, wenn die Umwandlung mit Volumverminderung, sie wird steigen, wenn die Umwandlung mit Volumvergrösserung verbunden ist. Also je nachdem das Volumen der bei der höheren Temperatur stabilen Modifikation grösser oder kleiner ist als das Volumen der bei niederer Temperatur stabilen Modifikation, wird die Umwandlungstemperatur durch Erhöhung des Drucks wachsen oder abnehmen, und ganz in demselben Sinn wie der Schmelzpunkt, — die Umwandlungstemperatur von festem zu flüssigem Zustand — wird auch die Umwandlungstemperatur von festem zu festem Zustand durch den Druck beeinflusst, wenn auch nicht beide bei derselben Substanz in gleichem Grade vom Druck abhängen. Experimentell wurde in dieser Hinsicht durch L. Th. Reicher das Verhalten von Schwefel[1], durch E. Mallard und H. Le Chatelier das von Jodsilber[2] untersucht und beide Mal das Gesetz bestätigt gefunden. Bei Schwefel steigt unter erhöhtem Druck die Umwandlungstemperatur, und zwar um 0.05° pro Atmosphäre Druckzunahme, bei Jodsilber fällt unter erhöhtem Druck die Umwandlungstemperatur; während es unter einfachem Atmosphärendruck erst bei 146° aus der hexagonalen in die reguläre Modifikation übergeht, tritt diese Umwandlung bei einem Druck von 2500 kg auf 1 qcm schon bei 20° ein. Besonders interessant würden sich die verschiedenen Modifikationen des Ammoniumnitrats unter erhöhtem Druck verhalten: Die zweite rhombische Modifikation β würde dann bei einer tiefer liegenden Temperatur in die rhomboëdrische, die erste rhombische α aber bei einer höher liegenden Temperatur in die zweite rhombische β übergehen; die Umwandlungstemperaturen, die unter einfachem Atmosphärendruck bei 86° und 35° liegen, müssten sich mit steigendem Druck nähern und schliesslich zusammenfallen; das Temperaturintervall, in dem die zweite rhombische Modifikation β stabil ist, wäre auf 0 reducirt, die Modifikation wäre unter genügend starkem Druck immer nur labil, d. h. von Ammoniumnitrat gäbe es unter genügend starkem Druck nur noch drei enantiotrope, daneben aber eine monotrope Modifikation.

[1] Z. Kr. 8, 593. 1884. [2] Bull. min. 7, 478. 1884.

Würde dieses Salz sich ausserdem beim Schmelzen contrahiren, was nicht der Fall ist, so müsste der Schmelzpunkt durch Druck sinken, die Temperatur, bei der die Umwandlung der rhomboëdrischen Modifikation in die reguläre erfolgt, müsste steigen, beide Umwandlungspunkte müssten sich mit steigendem Druck nähern und schliesslich müsste der Schmelzpunkt unter jene Umwandlungstemperatur sinken, die reguläre Modifikation wäre zur labilen geworden. Dasselbe müsste aber auch eintreten, wenn die Umwandlungstemperatur mit steigendem Druck stärker in die Höhe ginge als der Schmelzpunkt. Die reguläre Modifikation des Ammoniumnitrats wäre unter diesen Umständen nur labil, nicht mehr enantiotrop, sondern monotrop. Wir sehen hieraus, dass der Begriff enantiotrop nur relativ ist; er gilt für das bei einfachem Atmosphärendruck zu beobachtende Verhalten [1].

Wir sehen weiterhin leicht ein, dass unter starkem Druck, z. B. in den Tiefen der Erde, Modifikationen entstehen können, die sich bei einfachem Atmosphärendruck nicht bilden, oder die, aus der Tiefe an die Oberfläche gelangt, unter dem geringeren Druck nicht mehr beständig sind.

Wie bei jeder andern durch Temperaturänderung hervorzurufenden Zustandsänderung treten auch hier Wärmeerscheinungen auf, und zwar vollzieht sich der Uebergang von der bei niederer Temperatur beständigen Modifikation zu der bei höherer Temperatur beständigen unter Wärmebindung, der umgekehrte Vorgang unter Wärmeentwicklung. Ist die Umwandlung mit Wärmeentwicklung verbunden, so hat die dabei entstandene neue Modifikation in der Regel ein höheres specifisches Gewicht und eine geringere specifische Wärme als die ursprüngliche [2]. Führt man einer Modifikation fortdauernd gleichmässig Wärme zu, so steigt ihre Temperatur fortdauernd gleichmässig, bis die Umwandlungstemperatur erreicht ist; hier tritt eine Verzögerung in der Erwärmung (bei ungenügender Wärmezufuhr ein Sinken der Temperatur) ein, die so lange andauert, bis die Umwandlung vollzogen ist; darauf steigt die Temperatur wieder fortdauernd gleichmässig. Bei der Abkühlung tritt umgekehrt bei der Umwandlungstemperatur eine Verzögerung ein, die Temperatur hält sich auf einem Punkt, oder steigt, bis die Umwandlung wieder vollzogen ist. Die Verzögerung bei der Erwärmung und Abkühlung kann daher zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur dienen.

So beobachteten M. Bellati und R. Romanese [3] bei der Untersuchung des Ammoniumnitrats, dass bei der Erwärmung des Salzes die Temperatur anfangs regelmässig bis ca. 35·5° steigt, bei 35·67° ein Maximum erreicht, darauf

---

[1] Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik I, 821.

[2] Vergl. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen 2, 282. Petersen, Zeitschrift f. phys. Chemie 8, 620 u. a.

[3] Referat in Z. Kr. 14, 78.

erst schnell, dann langsamer bis 34·96° fällt und von da an wieder steigt. Aehnlich ausgezeichnete Punkte sind die Temperaturen 86° und 125°, bei denen die Umwandlung in die andere Modifikation eintritt; bei der Abkühlung trat die umgekehrte Umwandlung bei etwas niederen Temperaturen, nämlich bei 124°, 82·5° und 31° ein. Nach genauerer Bestimmung betragen die Umwandlungswärmen bei:

31° = 5.02 Calorien,
82.5° = 5.33 „
124° = 11.86 „

Bei der Umwandlung von Aragonit in Kalkspath werden 0·3 Calorien gebunden [1].

Die mit der Umwandlung verbundenen Wärmeerscheinungen beweisen, dass die Umwandlung in einer Aenderung des Energieinhalts besteht, und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Modifikationen eines Stoffes sind im wesentlichen in der Verschiedenheit des Energieinhalts begründet.

Ueberkühlung tritt bei Abkühlung einer bei höherer Temperatur beständigen Modifikation noch leichter ein, als die analoge Erscheinung beim Erkalten von Schmelzen. Als Beleg für das schon oben Gesagte kann Schwefel genannt werden. Die Umwandlung des monoklinen in rhombischen Schwefel geht in der Nähe der Umwandlungstemperatur (95.6°) nur sehr langsam vor sich, sie erfolgt schneller, wenn die Temperatur niederer ist, am schnellsten zwischen 44° und 55°; dann nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit wieder ab und ist bei — 23° ebenso gering, wie in der Nähe der Umwandlungstemperatur. Ist die Indifferenztemperatur erreicht, so können beide Modifikationen auch bei gegenseitiger Berührung lange neben einander bestehen. Die bei der höheren Temperatur beständige Modifikation befindet sich bei niederer Temperatur in einem Zustand des labilen Gleichgewichts, den E. Mallard [2] als *surfusion cristalline* bezeichnet hat.

Ueberhitzung tritt schwieriger ein, als Ueberkühlung und geht nur selten so weit, dass, unter Ausbleiben der Umwandlung in die andere Modifikation, der Schmelzpunkt dieser Modifikation erreicht würde (Schwefel). Die überhitzte Modifikation befindet sich gleichfalls in einem Zustand des labilen Gleichgewichts, den Gernez [3] als *surchauffe cristalline* bezeichnet hat.

Die Umwandlungstemperatur ist in Folge der Ueberkühlung und Ueberhitzung nur schwer genau zu bestimmen, indem die bei der Erwärmung gefundenen Werthe meist höher liegen, als die bei der Abkühlung gefundenen; auch ergeben sich meist verschiedene Werthe, je nachdem die Umwandlung

---

[1] H. Le Chatelier, C. r. **116**, 390. 1890. Referat in Z. Kr. **25**, 304.
[2] Bull. min. **5**, 229. 1882.
[3] C. r. **98**, 810. 1884.

an einer Farben-, Volum- oder Löslichkeitsänderung, einer Aenderung der Doppelbrechung oder der Verzögerung in der Temperaturänderung bei der Erwärmung und Abkühlung erkannt wird, wie aus den Beobachtungen von W. Schwarz[1] hervorgeht. Er hat z. B. gefunden für:

Substanz	Umwandlungstemperatur beim Erwärmen	Umwandlungstemperatur bei der Abkühlung	Beobachtungsmethode
Quecksilberjodid	129·3°	126·3°	Farbenänderung
Kaliumnitrat	129·5°	121·5°	Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten
„	129·5°	129·5°	Aenderung der Doppelbrechung
Boracit	265·2°	265·2°	Aenderung der Doppelbrechung
Ammoniumnitrat			
I. Umwandlung der einen rhombischen Modifikation α in die andere rhombische β	35°	31°	Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten
	32·4°	32·4°	Aenderung der Doppelbrechung
	ca. 35°	—	Aenderung der Löslichkeit
II. Umwandlung dieser rhombischen β in die rhomboëdrische	86·5°	82·5°	Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten
	82·8°	82·7°	Aenderung der Doppelbrechung
	ca. 83°		Aenderung der Löslichkeit
III. Umwandlung der rhomboëdrischen in die reguläre Modifikation	125·5°	123.5°	Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten
	125·6°	125·6°	Aenderung der Doppelbrechung

Am genauesten lässt sich hiernach die Umwandlungstemperatur aus der Aenderung der Doppelbrechung, oder dem Uebergang von doppelter zu einfacher Lichtbrechung und umgekehrt bestimmen.

Enthalten die Verbindungen Beimischung von andern, so wird dadurch die Umwandlungstemperatur verschoben, ähnlich wie auch der Schmelzpunkt und Siedepunkt verschoben wird[2].

Stellung der neuen Modifikation gegen die Form der alten. Wenn bei der Umwandlung einer Modifikation in eine andere die Form der ursprünglichen erhalten bleibt, so beobachtet man nicht selten, dass sich die neue gesetzmässig innerhalb der Form der alten Modifikation anlagert, so dass gewisse ausgezeichnete Richtungen in beiden parallel sind. Beispiele hierfür werden wir sogleich kennen lernen in Ammoniaksalpeter, Kalisalpeter, Boracit, Calciumcarbonat und anderen.

Uebrigens kommen in der Natur auch orientirte Verwachsungen von zwei Modifikationen eines Stoffes vor, die nicht aus der Umwandlung der einen

[1] Beiträge zur Kenntniss der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschrift. Göttingen 1892.
[2] Nach M. Bellati und G. Lusanna. Referat in Z. Kr. 24, 317.

in die andere hervorgegangen sind. So findet man Markasit mit Schwefelkies gesetzmässig verwachsen.

Verlauf der Umwandlungsvorgänge. Beobachtungsmethode. Die durch Temperaturänderung eintretende Umwandlung einer Modifikation in eine andere beobachtet man am bequemsten mit einem Mikroskop, das mit Polarisationsapparat und einem heizbaren Objekttisch ausgestattet ist. Je nach der

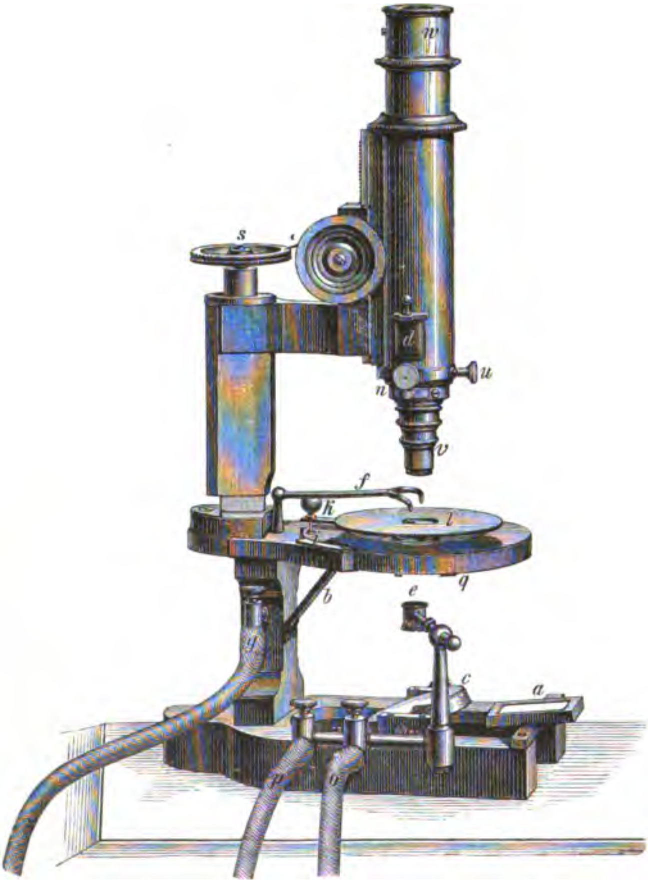


Fig. 28. Krystallisationsmikroskop nach O. Lehmann.

Temperatur, bei der die Umwandlung vor sich geht, kann man sich dieser oder jener Erwärmungsvorrichtung bedienen. Am besten lassen sich alle diese Beobachtungen mit einem nach den Angaben von O. Lehmann construirten sogenannten Krystallisations-Mikroskop (Fig. 28) anstellen [1].

[1] Zu beziehen von Voigt & Hochgesang (Inhaber R. Brunnée), optisch-mechanische Werkstätte in Göttingen. Eine Anleitung zu solchen Untersuchungen findet man in Lehmanns Molekularphysik und in dessen „Krystallanalyse“ (vgl. oben S. 39).

Die Präparate werden durch die kleine Gasflamme *e* erhitzt, das Gas durch den Schlauch *o* zugeleitet. Um eine leuchtende Flamme nicht leuchtend zu machen, kann durch den Schlauch *p*, der mit einem kleinen Handgebläse in Verbindung steht, Luft zugeleitet werden. Durch dasselbe Gebläse kann durch *g* und *f* Luft auf das Präparat geblasen werden. Durch die Schraubenventile lässt sich Luft- und Gaszutritt beliebig reguliren. Der Polarisator besteht aus einem Glasplattensatz *b*, der das Licht vom Spiegel *a* erhält und es vermittelst des Spiegels *c* durch das Präparat sendet. Der Analysator ist ein in den Tubus einschiebbares Nicol'sches Prisma. Soll das Präparat bis zum Glühen erhitzt werden, so wird statt eines gewöhnlichen Objektives ein solches mit doppelwandiger Hülse eingeschaltet, die beständig von kaltem Wasser durchströmt wird.

Verlauf der Umwandlung, an einigen Beispielen erläutert. Eins der besten Beispiele zur Demonstration der Umwandlungsvorgänge ist das Ammoniumnitrat; begnügt man sich damit, nur die bei der Abkühlung eintretenden Erscheinungen zu verfolgen, so kann man jedes für mikroskopisch-optische Untersuchungen eingerichtete Mikroskop benutzen. Man schmilzt auf einem Objektträger ein Körnchen des trockenen Salzes, legt über die Schmelze ein Deckgläschen und bringt das Objekt unter das Mikroskop. Beim Erstarren erscheinen zunächst Wachsthumsformen, die sich durch ihre einfache Lichtbrechung als regulär zu erkennen geben. Bald darauf, etwa bei 126°, tritt plötzlich eine Veränderung ein; an irgend einer Stelle, meist am Rand des Deckgläschens, erscheinen lebhaft polarisirende, also doppelbrechende Stellen, die sich schnell vergrössern, und nach kurzer Zeit ist die einfachbrechende reguläre Substanz in doppelbrechende umgewandelt, die bei genauerer Untersuchung als rhomboëdrisch bestimmt werden kann. Es dauert nicht lange, so bemerkt man eine neue Veränderung; bald hier bald da, erscheinen Flecken, die sich durch ihre Polarisationsfarben von der Umgebung, mit der sie eben noch ganz gleich waren, abheben und sich zusehends auf Kosten der andern vergrössern; die rhomboëdrische Modifikation ist (bei 83°) in eine rhombische Modifikation β übergegangen; hierbei beobachtet man manchmal, dass die neue Modifikation noch in derselben Lage auslöscht, wie die vorhergehende, ein Beweis dafür, dass sie in regelmässiger Stellung gegen diese auftritt; in der That ist sie so orientirt, dass ihre Verticalaxe (d. h. die der grössten Ausdehnung entsprechende) mit der Hauptaxe des Rhomboëders zusammenfällt. Nach etwas längerer Zeit (bei ca. 33°) tritt noch einmal eine Aenderung ein, es entsteht eine zweite rhombische Modifikation α, die sich wieder durch andere, mattere Polarisationsfarben von der ersteren abhebt; ihre Doppelbrechung ist erheblich stärker. Bei schneller Abkühlung kann es vorkommen, dass eine Modifikation ganz übersprungen wird, z. B. die reguläre direkt in die rhombische Modifikation β übergeht.

Kalisalpeter. Ist das Ammoniumnitrat eins der besten Beispiele, um die Umwandlung der festen trockenen Substanz zu beobachten, so ist Kalisalpeter besonders geeignet, die Umwandlung in Lösung zu verfolgen. Lässt man einen

zu einer dünnen Schicht ausgebreiteten Tropfen seiner Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten, so bilden sich am Rand häufig zuerst scharfe Rhomboëder, die als Täfelchen von rhombischem Umriss sich darstellen, wenn sie auf einer Rhomboëderfläche liegen, als drei- oder sechsseitige Täfelchen, wenn sie auf der Basis liegen. Erstere löschen parallel der Diagonale aus, zeigen sonst lebhafte Interferenzfarben, die andern bleiben in allen Lagen dunkel und geben im convergenten Licht das Interferenzbild einaxiger Krystalle. Nach einiger Zeit erscheinen am Rande oder in der Mitte kleine spiessige Kryställchen, die ausserordentlich schnell nach einer Richtung wachsen und bald hier oder da ein rhomboëdrisches Kryställchen erreichen. Sobald dieses geschieht, beginnt in diesem eine eigenthümliche Bewegung, der vorher scharfe Rand wird zackig, runzelig und bald darauf schiessen aus ihm lange Spiesse hervor; der rhombische Umriss geht ganz verloren. Diese spiessigen Krystalle gehören der rhombischen Modifikation an, die bei Zimmertemperatur beständiger ist als die rhomboëdrische, und bei Berührung mit ihr die Umwandlung herbeiführt. Anders ist der Vorgang, wenn ein solcher spiessiger Krystall den rhomboëdrischen nicht berührt, sondern in der Nähe eines solchen vorbeischiesst. Dann wird der rhomboëdrische nicht direkt umgewandelt, sondern aufgezehrt; an der dem rhombischen zugewandten Seite wird er gerundet, wird zusehends kleiner und schliesslich vollständig gelöst. Seine Substanz wandert in der Lösung zu dem rhombischen Krystall, der sich auf Kosten des rhomboëdrischen vergrössert; die rhomboëdrische Modifikation ist leichter löslich als die rhombische. Durchmustert man ein solches Präparat nach vollständiger Verdunstung der Lösung, so findet man oft alle Stadien in ihm fixirt: an manchen Stellen unberührt und deswegen unverändert gebliebene rhomboëdrische Kryställchen, die, einmal gerettet, Jahre lang sich halten können; an andern Stellen Kryställchen mit rhomboëdrischer Form, aber geändertem optischen Verhalten (die einheitliche Auslöschung ist meist verloren gegangen; oft aber löschen die Rhomboëder noch nach der Umwandlung einheitlich, in der Richtung der Diagonalen aus, ein Beweis, dass die rhombische Modifikation gesetzmässig gegen die Form der rhomboëdrischen orientirt ist); sie wurden gerade in dem Augenblick von der Spitze eines rhombischen Krystalls berührt, als der letzte Rest der Lösung an dieser Stelle verdunstete; an andern Stellen deuten viele von einem Punkt ausstrahlende Spiesse an, dass hier ein rhomboëdrischer Krystall frühzeitig von einem rhombischen ereilt und umgewandelt war. Viele andere Stellen sind bedeckt mit den zierlichen Wachsthumsformen des rhombischen Kalisalpeters. Bei höherer Temperatur ist umgekehrt die rhomboëdrische Modifikation beständig, die rhombische unbeständig; beim Erhitzen des Präparats werden die Krystalle der letzteren trübe, indem sie in ein Aggregat kleiner Rhomboëder zerfallen.

Quecksilberjodid. Bedeckt man etwas Pulver des rothen quadratischen

Quecksilberjodids auf einem Objektträger mit einem Deckgläschen und erwärmt, so bilden sich bald durch Sublimation an der Unterseite des Deckgläschens gelbe rhombische Täfelchen des rhombischen Jodids, deren Verhalten man bequem beobachten kann. Sie sind recht beständig, können lange Zeit unverändert bleiben, wandeln sich aber allmählich, besonders wenn man etwas erwärmt, unter Erhaltung ihrer Form in die rothe quadratische Modifikation um, so dass sie während der Umwandlung, die oft recht lange dauert, zum Theil gelb, zum Theil roth sind.

Schwefel. In einem Tiegel geschmolzener Schwefel erstarrt in prismatischen, dunkel bernsteingelben, klaren Krystallen, die dem monoklinen System angehören. Einige Stunden oder auch Tage nach dem Erkalten erscheinen hier und da hellgelbe Flecken, die sich langsam ausdehnen, bis die ganze Masse umgewandelt ist. Der monokline Schwefel ist unter Trübwerden und Farbenänderung in ein Aggregat rhombischer Kryställchen übergegangen, nachdem er sich weit unter die Umwandlungstemperatur (95.6°) abgekühlt hatte. Am besten kann man die Umwandlung beobachten, wenn man ein wenig Schwefel auf einem Objektträger schmilzt und die geschmolzene Masse mit einem Deckgläschen bedeckt. Bei dem Erstarren bilden sich die monoklinen Krystalle, oft mit deutlicher Zwillingsbildung; nach einiger Zeit werden sie trüb, ein Anzeichen, dass sie in die rhombische Modifikation übergegangen sind. Durch Erwärmen auf dem Krystallisationsmikroskop lässt sich diese wieder leicht in die monokline Modifikation umwandeln und gleich darauf beginnt diese zu schmelzen.

Nur diese beiden Schwefelmodifikationen sind enantiotrop, die andern sind monotrop.

Zu den enantiotropen Körpern gehört ferner eine Zahl von Mineralien, die innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen ihre Krystallform von der einen Modifikation, ihre optischen Eigenschaften aber von der andern Modifikation haben[1]; es ist dies namentlich Boracit, Leucit, Tridymit, Cristobalit (SiO_2) und andere; auch die Substanz des Leadhillit ist enantiotrop.

Boracit, der Form nach regulär-tetraëdrisch, ist bei gewöhnlicher Temperatur doppelbrechend; bei 265° verschwindet die Doppelbrechung plötzlich[2], um wiederzukehren, sobald die Temperatur unter 265° sinkt. Seine Substanz ist nur über dieser Temperatur regulär, darunter ist sie rhombisch und gesetzmässig gegen die reguläre Form orientirt, so dass die Krystalle parallel einer jeden Rhombendodekaëderfläche sich optisch so verhalten, wie ein rhombischer Krystall parallel einem Pinakoid, nur liegen die Erscheinungen nicht so klar,

[1] Vergl. R. Brauns, Die optischen Anomalien der Krystalle. S. 81—131. Leipzig 1891.

[2] Will man dies im Lehmann'schen Krystallisationsmikroskop beobachten, so empfiehlt es sich, den gewöhnlichen Objektträger durch ein Deckgläschen zu ersetzen; die Umwandlung geht dann nach kurzem Erwärmen vor sich.

weil die zu benachbarten Dodekaëderflächen gleich orientirten Theilchen vielfach ineinander greifen.

Leucit, der Form nach ein reguläres Ikositetraëder oder wenigstens diesem sehr nahe stehend, ist bei gewöhnlicher Temperatur schwach doppelbrechend, wird aber bei Rothgluth einfachbrechend. Seine Substanz ist gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch, von Rothgluth ab aber regulär. Zur Zeit seiner Entstehung in den glühendflüssigen Laven war er regulär, bei sinkender Temperatur erst wurde er rhombisch.

Leadhillit. Wird Leadhillit (monoklin, mit hexagonalem Habitus) erhitzt, so entwickeln sich bei 286° zahlreiche feine Zwillingslamellen; bei 300° verschwinden sie und er verhält sich von da ab wie ein hexagonales Individuum. Nach dem Erkalten zeigt er dasselbe Verhalten wie vorher [1].

Monotrope Körper. Im Gegensatz zu den enantiotropen Modifikationen, für die die Umkehrbarkeit des Umwandlungsvorgangs charakteristisch ist, lassen sich die monotropen Modifikationen nicht beliebig ineinander umwandeln; eine Modifikation A lässt sich wohl durch Erhitzung in die Modifikation B umwandeln, B aber durch Abkühlen nicht wieder in A. O. Lehmann [2] charakterisirt das Verhalten der monotropen Modifikationen mit folgenden Worten:

„Bei dieser Klasse von Körpern existirt also eine im festen Zustande stets stabile und eine stets labile Modifikation, von welchen sich unter allen Umständen nur die letztere in die erstere umwandelt, und zwar unter Freiwerden von Wärme. Unterhalb einer gewissen Indifferenztemperatur verhalten sich beide Modifikationen völlig gleichgültig gegen einander, auch bei inniger Berührung. Erwärmt man über diese Indifferenztemperatur, so schreitet die Umwandlung, falls beide Modifikationen im Contact sind, um so rascher weiter, je mehr man erhitzt, bis schliesslich Schmelzen eintritt, wobei dann die labile Modifikation früher schmilzt als die stabile. Letztere hat also stets den höheren Schmelzpunkt.

Erhitzt man die labile Modifikation isolirt über die Indifferenztemperatur, so tritt die Umwandlung im allgemeinen nicht sofort ein, sondern es ist eine gewisse Ueberhitzung möglich, die in den meisten Fällen bis zum Schmelzen getrieben werden kann. Durch Ritzen oder Erschütterungen kann zuweilen dieser Ueberhitzungszustand aufgehoben, d. h. die Umwandlung eingeleitet werden.

Da auch bei der ersten Klasse eine Ueberhitzung bis zum Schmelzen möglich ist, wobei dann die labile Modifikation zuerst schmilzt, d. h. den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, so könnte man vermuthen, dass der Unterschied beider Klassen nicht principiell sei, sondern dass in die zweite Klasse solche Körper gehören, deren Umwandlungstemperatur jenseits des Schmelzpunkts

[1] O. Mügge, N. Jb. 1884, I. S. 63 u. 204.
[2] Molekularphysik I, S. 193.

liegt. Als Prüfstein könnte dienen, dass in diesem und jenem Falle eine Temperatur maximaler Umwandlungsgeschwindigkeit vor dem Schmelzen erreicht werden müsste, und dass es durch Anwendung von Druck unter Umständen gelingen müsste, die Umwandlungstemperatur zu erniedrigen, während gleichzeitig die Schmelztemperatur steigt, so dass schliesslich die Umwandlungstemperatur künstlich unter die Schmelztemperatur erniedrigt, also der Körper aus der zweiten in die erste Klasse versetzt würde. Versuche in dieser Richtung liegen bis jetzt nicht vor.“ (Siehe auch S. 161.)

In Bezug auf Volumänderung und Wärmeerscheinung gilt das für die enantiotropen Körper Gesagte.

Beispiele. Calciumcarbonat. Zu den monotropen Körpern gehört wahrscheinlich Aragonit; durch Erhitzen lässt sich Aragonit in Kalkspath umwandeln, durch Abkühlung aber entsteht aus Kalkspath niemals Aragonit. Der durch Erhitzen aus Aragonit entstandene Kalkspath ist gegen die Form des Aragonit gesetzmässig orientirt, die Richtung seiner Hauptaxe und optischen Axe fällt mit der Vertikalaxe und der Richtung der ersten optischen Mittellinie von Aragonit zusammen; in der Regel allerdings zerfällt der Kalkspath wegen der mit der Umwandlung verbundenen Volumvergrösserung in ein feines Pulver.

Kohlenstoff. Wird Diamant in einem Kohlentiegel der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens ausgesetzt, so zerfällt er zuerst nach den Spaltungsrichtungen in kleine Bruchtheile, welche sich stark aufblähen, in Graphit übergehen und durch Oxydation gelbes Graphitoxyd liefern[1].

Schwefel. Die dritte monokline Modifikation geht sehr leicht in die erste, rhombische über und zwar unter Erhaltung ihrer Form, wenn die Krystalle von einem indifferenten Medium, z. B. Luft, umgeben sind.

Titansäure (TiO_2). Anatas, längere Zeit erhitzt, nimmt das specifische Gewicht des Brookit, beide noch stärker geglüht, das des Rutil an. Bei dem Abkühlen bleibt Rutil bestehen.

Kieselsäure (SiO_2). Quarz geht durch lang andauerndes heftiges Glühen in Tridymit über; Tridymit aber wird durch Abkühlen nicht zu Quarz.

Aluminiumsilicat (Al_2SiO_5). Andalusit und Cyanit gehen bei 1320 bis 1380° in Sillimanit[2], dieser aber durch Abkühlung nicht in jene über, ebensowenig lässt sich durch Temperaturänderung in irgend einem Sinne Andalusit in Cyanit oder dieser in jenen verwandeln.

Quecksilbersulfid (vergl. oben S. 156) wird von O. Lehmann[3] zu den enantiotropen Körpern gerechnet.

---

[1] H. Moissan, C. r. **117**, 423—425. 1893.
[2] Vernadsky, Bull. min. **13**, 257. 1890.
[3] Molekularphysik I, 169.

Uebersicht über die in der Natur vorkommenden polymorphen Stoffe und die wichtigsten ihrer Modifikationen.

Elemente:

S Schwefel 1) rhombisch, a:b:c = 0.81413:1:1.90410. Habitus pyramidal. 2) monoklin, von Mitscherlich entdeckt, a:b:c = 0.99575:1:0.99983. $\beta = 84^0\,14'$. Habitus prismatisch. 3) monoklin, von Gernez entdeckt, a:b:c = 1.06094:1:0.70944. $\beta = 88^0\,13'$. Habitus tafelig. 4) monoklin? von Muthmann entdeckt. Habitus hexagonal-tafelig[1]. 5) hexagonal-rhomboëdrisch, von Engel und Friedel entdeckt. 6) hexagonal, von Magnus entdeckt; metallglänzend, dem Antimon ähnlich; sogen. schwarzer Schwefel.

Se Selen 1) monoklin, a:b:c = 1.63495:1:1.6095. $\beta = 85^0\,58'$ roth, Habitus hexagonal-tafelig; entsteht aus heiss gesättigten Lösungen in CS_2. 2) monoklin, a:b:c = 1.5916:1:1.352. $\beta = 86^0\,56'$, halbmetallisch, Habitus kurz prismatisch; entsteht beim Verdunsten kalt gesättigter Lösungen in CS_2. 3) Metallisches Selen, rhomboëdrisch, entsteht immer oberhalb 130°[2].

C 1) Diamant, regulär. 2) Graphit, monoklin? 3) Graphitit[3], monoklin?

As 1) Arsen oder Scherbenkobalt, rhomboëdrisch. 2) Arsenolamprit, monoklin? 3) Arsen des Arsenspiegels, regulär?[4]

Sb 1) Antimon, rhomboëdrisch, Schmelzpunkt 440°. 2) Amorph? Schmelzpunkt 614°[5].

Pd 1) Palladium, regulär. 2) Allopalladium, rhomboëdrisch.

Ag 1) Silber, regulär. 2) Aus seinen Verbindungen (z. B. $AgNO_3$) durch Reduktionsmittel (z. B. Ferrocitrat) abgeschiedenes Silber soll nach Carey Lea[6] noch drei Modifikationen bilden, die sich durch ihre Farbe und sonstigen Eigenschaften und ihre chemischen Reaktionen vom normalen Silber unterscheiden. Die eine ist in Wasser löslich, die andern sind unlöslich; ob krystallisirt oder amorph wird nicht angegeben. Auch Gold soll polymorph sein[7].

Schwefelverbindungen:

Cu_2S 1) Kupferglanz, rhombisch. 2) regulär, aus Schmelzfluss entstehend.

ZnS 1) Zinkblende, regulär-tetraëdrisch. 2) Wurtzit, hexagonal.

HgS 1) Zinnober, hexagonal, trapezoëdrisch-tetartoëdrisch. 2) Metacinnabarit, regulär-tetraëdrisch.

---

[1] Ueber 1—4, Z. Kr. **17**, 336. 1890. [2] Ebenda.
[3] Vergl. oben S. 151.
[4] Retgers, Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 403—439. 1893.
[5] Hérard, C. r. **107**, 420.
[6] Sill. Am. J. [3] **37**, 476—491.
[7] E. Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 617.

FeS_2 1) Schwefelkies, regulär-pyritoëdrisch. 2) Markasit, rhombisch.

CoAsS 1) Kobaltglanz, regulär-pyritoëdrisch. 2) Glaukodot, rhombisch.

$CoAs_2$ 1) Speiskobalt, regulär. 2) Spathiopyrit, rhombisch.

$NiAs_2$ 1) Chloanthit, regulär. 2) Rammelsbergit, rhombisch.

Ni(As, Sb)S 1) Korynit, regulär-pyritoëdrisch. 2) Wolfachit, rhombisch.

Ag_3SbS_3 1) Rothgültigerz, hexagonal-rhomboëdrisch, hemimorph. 2) Feuerblende, monoklin.

$5(Pb.Ag_2)S.2Sb_2S_3$ 1) Diaphorit, rhombisch. 2) Freieslebenit, monoklin.

Haloidverbindungen:

NH_4Cl 1) Salmiak, regulär-gyroëdrisch. 2) regulär[1].

AgJ 1) Jodsilber, (Jodargyrit), hexagonal. 2) regulär bei über 146°.

$NaCaAlFl_6.H_2O$ 1) Pachnolith, monoklin, $a:b:c = 1.1626:1:1.5320$, $\beta = 90^\circ 20'$. 2) Thomsenolith, monoklin, $a:b:c = 0.9973:1:1.0333$, $\beta = 93^\circ 12'$.

Oxyde:

As_2O_3 1) Arsenolith, regulär. 2) Claudetit, monoklin.

Sb_2O_3 1) Senarmontit, regulär. 2) Valentinit, rhombisch.

MgO 1) Periklas, regulär. 2) hexagonal (?), optisch negativ durch Erhitzen von hexagonalem, optisch positivem Brucit[2].

SiO_2 1) Quarz, hexagonal, trapezoëdrisch-tetartoëdrisch. 2a) Tridymit, rhombisch. 2b) Tridymit bei hoher Temperatur (ca. 130°) hexagonal[3]. 3a) Cristobalit, quadratisch?[4], 3b) Cristobalit, bei hoher Temperatur regulär[5].

TiO_2 1) Rutil, quadratisch, $a:c = 1.06442$. 2) Anatas, quadratisch, $a:c = 1:1.7771$. 3) Brookit, rhombisch.

SnO_2 1) Zinnstein, quadratisch, in der Form dem Rutil ähnlich. 2) quadratisch, in der Form dem Anatas ähnlich?[6] 3) rhombisch, in der Form dem Brookit ähnlich[7]. 4) hexagonal[8].

MnO_2 1) Polianit, quadratisch[9]. 2) Pyrolusit, rhombisch?

ZrO_2 1) Baddeleyit, monoklin. 2) quadratisch[10]. 3) hexagonal[11].

---

[1] O. Lehmann, Z. Kr. **10**, 321. 1885; Molekularphysik I, 791. 1888.
[2] F. Rinne, Z. g. G. **43**, 231. 1891.
[3] Merian, N. Jb. 1884, I, 193. E. Mallard, Bull. min. **13**, 171. 1890.
[4] G. vom Rath und M. Bauer, N. Jb. 1887, I, 198.
[5] E. Mallard, Bull. min. **13**, 172. 1890.
[6] Wunder, Journ. f. prakt. Chemie [2] **2**, 206. 1870.
[7] Daubrée, C. r. **29**, 227. 1849.
[8] A. Michel-Lévy et L. Bourgeois, C. r. **94**, 1365. 1892.
[9] Dana, Mineralogy. 6. Aufl. 1892. S. 236.
[10] Nordenskiöld, Pogg. Ann. **114**, 625. 1861.
[11] Michel-Lévy et L. Bourgeois, Bull. min. **5**, 136. 1882.

Sauerstoffsalze:

$CaCO_3$ 1) Kalkspath, hexagonal-rhomboëdrisch. 2) Aragonit, rhombisch. 3) monoklin oder triklin; sphärische Aggregate mit dem specifischen Gewicht 2.54 [1].

KNO_3 1) Kalisalpeter, rhombisch. 2) hexagonal-rhomboëdrisch, vergl. S. 166; ausserdem vielleicht noch in zwei andern rhombischen Modifikationen [2].

$NaNO_3$ 1) Natronsalpeter (Chilisalpeter), hexagonal-rhomboëdrisch; ausserdem vielleicht noch in drei andern rhombischen Modifikationen [2]).

$(Cu.OH)NO_3.Cu(OH)_2$ 1) Gerhardtit, rhombisch. 2) monoklin [3]).

$CaSO_4$ Bei voller Entwässerung des Gypses bei Temperaturen von 96° bis 350° entstehen zwei Modifikationen (α, β) des wasserfreien Calciumsulfats, die sich dadurch unterscheiden, dass die eine (α) leicht Wasser aufnimmt, Gyps liefert und mit Wasser erhärtet, die andere (β) sich schwer mit Wasser verbindet und nicht zu erhärten vermag. Beide Modifikationen entstehen gleichzeitig, aber von der β-Modifikation um so weniger, je niedriger die Temperatur bei der Entwässerung ist [4].

K_2SO_4 1) rhombisch. 2) hexagonal von 600—650° ab [5].

$MgSO_4.7H_2O$ 1) Bittersalz (Epsomit), rhombisch. 2) monoklin [6].

$ZnSO_4.7H_2O$ 1) Goslarit, rhombisch. 2) monoklin [6].

$NiSO_4.7H_2O$ 1) Morenosit, rhombisch. 2) monoklin [6].

$CoSO_4.7H_2O$ 1) Bieberit, monoklin. 2) rhombisch [6].

$FeSO_4.7H_2O$ 1) Eisenvitriol (Melanterit), monoklin. 2) Tauriscit, rhombisch [6].

$MnSO_4.7H_2O$ 1) Mallardit, monoklin. 2) rhombisch [6].

$Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$ Boracit, Form regulär, Substanz rhombisch, erst von 265° ab regulär.

$FeTa_2O_6$ 1) Tantalit, rhombisch. 2) Tapiolit, quadratisch.

Al_2SiO_5 1) Andasulit, rhombisch. 2) Sillimanit, rhombisch. 3) Cyanit, triklin.

$CaSiO_3$ 1) Wollastonit, monoklin. 2) hexagonal oder rhombisch, aus Schmelzfluss krystallisirt.

$MgSiO_3$ 1) Enstatit, rhombisch. 2) Anthophyllit, rhombisch. 3) monoklin oder triklin aus Schmelzfluss krystallisirt.

$FeSiO_3$ 1) Hypersthen $(Fe,Mg)SiO_3$), rhombisch. 2) monoklin oder triklin $(Fe,Mg)SiO_3$, aus Schmelzfluss ausgeschieden [7].

---

[1] H. Vater, Zeitschr. f. Kryst. 21, 471. 1893.
[2] J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 626. 1889.
[3] Nach Wells u. Penfield, vergl. Groth, Tabell. Uebersicht. 3. Aufl. S. 50.
[4] A. Potilitzin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 432. 1894.
[5] E. Mallard, Bull. min. 5, 226. 1882.
[6] Citirt nach Arzruni, Physik. Chemie der Krystalle. S. 45.
[7] Vogt, Gesetze der Mineralbildung. S. 80.

$KAlSi_2O_6$ 1) Leucit, rhombisch und 2) regulär bei Rothgluth.

$KAlSi_3O_8$ 1) Orthoklas, monoklin. 2) Mikroklin, triklin.

$CaAl_2Si_2O_8$ 1) Anorthit, triklin. 2) Barsowit, rhombisch.

$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ 1) Mangangranat (Spessartin), regulär. 2) Partschin, monoklin, ungenügend bekannt.

$Bi_4Si_3O_{12}$ 1) Eulytin (Kieselwismuth), regulär-tetraëdrisch. 2) Agricolit, monoklin.

$H_2(Mg, Fe)_{19}Si_8O_{34}Fl_4$ 1) Humit, rhombisch, $a:b:c = 2.1605:1:4.4013$. 2) Klinohumit, monoklin, $a:b:c = 2.1634:1:1.4422$, $\beta = 108^0 48'$. 3) Chondrodit, monoklin, $a:b:c = 2.1663:1:1.6610$, $\beta = 108^0 58'$.

$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ 1) Natrolith, rhombisch und monoklin.

Theorie der Polymorphie. Chemische Isomerie. Bei der Untersuchung von Kohlenstoffverbindungen hat man gefunden, dass Körper, die gleiche chemische Zusammensetzung haben und unzersetzt in Gasform übergeführt werden können, sich manchmal chemisch verschieden verhalten, dabei aber doch das gleiche Molekulargewicht besitzen. Nach den Vorstellungen, die wir uns von den Atomen und Molekülen gemacht haben, kann eine solche Verschiedenheit auf einer verschiedenen Anordnung einer gleichen Zahl von gleichartigen Atomen im Molekül beruhen.

Bei andern Körpern, die gleiche Zusammensetzung haben, sich aber chemisch verschieden verhalten, hat man gefunden, dass sie verschiedenes Molekulargewicht besitzen, das bei dem einen 2—3—4 .... mal grösser ist als bei einem andern. Nach unseren Anschauungen kann eine solche Verschiedenheit auf einer verschiedenen Zahl gleichartiger Atome im Molekül beruhen.

Solche Körper, die sich bei gleicher Zusammensetzung chemisch verschieden verhalten, hat Berzelius *isomer* genannt, und die, deren Verschiedenheit auf einer verschiedenen Anordnung der Atome im Molekül[1] beruhen sollte, als *metamer* von den andern, deren Moleküle aus einer verschiedenen Zahl von Atomen bestehen sollte und die er *polymer* nannte, unterschieden.

Die Unterschiede sollen nach dieser Auffassung im einfachen chemischen Molekül liegen, die Verbindungen selbst sind Atomverbindungen. Um dies auch im Namen zum präciseren Ausdruck zu bringen, bezeichnet man die Er-

---

[1] In ähnlichem Sinne äusserte sich (1821) bereits Mitscherlich, der zuvor bei Berzelius gearbeitet hatte. Im Anschluss an seine Mittheilung über die Dimorphie des phosphorsauren Natrons sagte er: „Ce phénomène est assez facile à expliquer dans la theorie corpusculaire. Si la position relative des atomes qui ont produit un cristal est changée par une circonstance quelconque, la forme primitive ne restera plus la même"; und „la différence de leur forme cristalline doit nécessairement résulter de la situation relative des atomes, dont le nombre est le même". (Ann. Chim. **19**, 416. 1821.)

scheinung als chemische Isomerie, chemische Metamerie und chemische Polymerie.

Die im Verhältniss der chemischen Isomerie stehenden Körper verhalten sich gegen chemische Reagentien merkbar verschieden und können durch solche oft so umgewandelt werden, dass aus dem einen Körper ein damit chemisch isomerer entsteht; eine gleiche Umwandlung kann bei manchen chemisch isomeren Stoffen dadurch hervorgerufen werden, dass der eine bis zum Schmelzen oder Sieden erhitzt wird, er geht dann in den damit isomeren über (Rhodanammonium in Thioharnstoff), ohne aber bei dem Erstarren oder Erkalten sich wieder zurückzubilden. Dagegen kann, wie es scheint, bei chemischer Isomerie ein Körper in festem Zustand, bei Ausschluss eines Lösungsmittels, nicht in einen mit ihm isomeren umgewandelt werden.

Physikalische Isomerie. Im Gegensatz zu den als chemisch isomer aufzufassenden Körpern zeigen die Modifikationen anderer polymorpher Stoffe gegen chemische Reagentien annähernd das gleiche Verhalten, können aber durch blosses Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen, und ohne Zutritt eines Lösungsmittels aus einer Modifikation in eine andere umgewandelt werden. Sie verhalten sich in dieser Bezeichnung ähnlich wie ein krystallwasserhaltiges Salz, das durch Erwärmen in ein Salz mit einem andern Wassergehalt oder in wasserfreies Salz umgewandelt werden kann. Salze mit Krystallwasser aber, ebenso die Doppelsalze, pflegt man als Molekülverbindungen, als (chemische) Verbindungen ungleicher Moleküle zu betrachten, weil man sie nach der jetzt herrschenden chemischen Valenzlehre nicht als einfache Atomverbindungen deuten kann. Entsprechend betrachtet man jene polymorphen Stoffe als Molekülverbindungen, als chemische Verbindungen, deren kleinste Theilchen, die man wohl auch physikalische Moleküle oder Krystallmoleküle nennt, aus einer grösseren Zahl von gleichartigen Molekülen bestehen sollen. Im Gegensatz zu der chemischen Isomerie, die auf Atomverbindungen beschränkt ist, wurde die Isomerie unter Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen *physikalische Isomerie* genannt. Ebenso nun wie in den chemischen Molekülen der chemisch-isomeren Körper die Anordnung oder Zahl der Atome, könnte in den physikalischen Molekülen der physikalisch-isomeren Körpern die Anordnung oder die Zahl der chemischen Moleküle verschieden sein, und man könnte diese wie jene weiter unterscheiden als *physikalisch metamer* und *physikalisch polymer*. Wir hätten dann die folgenden vier Fälle von Isomerie zu unterscheiden:

I. Chemische Isomerie bei Atomverbindungen, d. h. bei Körpern, als deren kleinste Theilchen die einfachen chemischen Moleküle angesehen werden können.

Ia.

Verschiedene Lage der Atome im chemischen Molekül bei gleicher Atomzahl:

Chemische Metamerie.

Die verschiedenen Verbindungen haben gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Molekulargewicht.

Ib.

Verschiedene Zahl der Atome im chemischen Molekül:

Chemische Polymerie.

Die verschiedenen Verbindungen haben gleiche procentische Zusammensetzung und verschiedenes Molekulargewicht.

II. Physikalische Isomerie bei Molekülverbindungen, d. h. bei Körpern, deren kleinste Theilchen aus einem Complex von gleichartigen chemischen Molekülen bestehen, „physikalische Moleküle“ sind.

IIa.

Verschiedene Lage der chemischen Moleküle im physikalischen Molekül:

Physikalische Metamerie.

IIb.

Verschiedene Zahl der chemischen Moleküle im physikalischen Molekül:

Physikalische Polymerie.

O. Lehmann, der die Theorie von der physikalischen Isomerie besonders ausgebaut hat, nimmt an, dass die chemischen Moleküle innerhalb des physikalischen Moleküls chemisch, wenn auch nur sehr lose mit einander verbunden seien, dass also die verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes doch chemisch verschieden seien. Er meint, dass vielleicht die durch Vereinigung mehrerer Atome entstandenen Moleküle von selbst neue, den Atomen nicht zukommende Affinitäten erhielten, die sie befähigten, sich ähnlich wie Atome, zwar nicht mit solchen, wohl aber mit anderen Molekülen zu verbinden. Man könnte sich dies z. B. in der Art denken, dass den Atomen ausser den gewöhnlichen noch andere, weit schwächere Werthigkeiten zukommen, die bei isolirten Atomen unwirksam sind, indess bei Vereinigung mehrerer Atome sich gegenseitig verstärken. Vielleicht bringe die Zukunft eine bessere Theorie, vielleicht auch seien die Atomtheorien überhaupt unmöglich, keinenfalls aber dürfe man davon abgehen, die krystallwasserhaltigen Verbindungen und damit auch die enantiotropen und monotropen Modifikationen als chemische Verbindungen zu bezeichnen [1]. Auf Grund dieser Anschauung wird O. Lehmann wieder zu dem alten Haüy'schen Satze geführt, den er in die folgenden Worte kleidet [2]:

1) Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform (besser: Formenreihe) oder, zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen (besser: Formenreihen), so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder molekulare Verbindungen.

2) Kein Körper besitzt mehr als einen Aggregatzustand; die sogenannten drei Aggregatzustände eines Körpers sind thatsächlich drei chemisch

[1] Molekularphysik II, S. 411.
[2] Molekularphysik II, S. 413. Vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 18, 463.

verschiedene Körper, wenn auch nicht von der Ordnung der atomistisch-, sondern der molekular-isomeren. Als Stütze für diese Ansicht könnte man noch anführen, dass die Umwandlung mit Wärmeerscheinungen verbunden ist, wie die Bildung von chemischen Verbindungen.

Ein anderer Erklärungsversuch der physikalischen Isomerie gründet sich auf die Anschauungen über die Struktur der Krystalle (vergl. oben S. 113). Es lässt sich denken, dass die verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes aus gleichen Molekülen bestehen und sich nur dadurch unterscheiden, dass diese Moleküle im Raum verschieden vertheilt sind; das regelmässige Punktsystem würde für die eine Modifikation ein anderes sein, als wie für eine andere; der unbestimmte Begriff des Krystallmoleküls wäre hierbei entbehrlich, die physikalisch-isomeren Körper könnten gleichfalls Atomverbindungen sein und unterschieden sich von den chemisch-isomeren dadurch, dass ihre chemischen Moleküle im Raum verschieden vertheilt sind, während für diese eine verschiedene Anordnung oder Zahl der Atome im chemischen Molekül angenommen wird. Aus der verschiedenen Anordnung der Moleküle im Raum würden sich die sonstigen Verschiedenheiten, die zwischen den verschiedenen Modifikationen eines polymorphen Stoffes bestehen, erklären.

Eine wieder andere Erklärung der Polymorphie rührt von E. Mallard[1] her und hat bei Groth einigen Anklang gefunden. Wir haben oben betont, dass manchmal verschiedene Modifikationen eines polymorphen Stoffes sich in ihrer Formenausbildung ähnlich sehen, wie z. B. Kalkspath und Aragonit. Diese und andere Betrachtungen haben Mallard zu der Anschauung geführt, dass alle Modifikationen eines polymorphen Stoffes dasselbe Raumgitter haben, und dass je die höher symmetrischen Formen aus äusserst feinen, der Beobachtung sich entziehenden, zwillingsartig verwachsenen Molekülschichten der am wenigsten symmetrischen Modifikation aufgebaut seien. Kalkspath bestünde nach dieser Anschauung aus kleinsten, in verschiedenem Sinne gekreuzten Krystalllamellen von nicht höherer Symmetrie als die des Aragonit. Der rhombische Valentinit (Sb_2O_3) bestünde aus monoklinen Lamellen, weil der ihm so nahe stehende Claudetit (As_2O_3) monoklin ist. Die rhombischen und monoklinen Pyroxene bestünden aus triklinen Lamellen, weil ein Glied der Gruppe, der Rhodonit, triklin ist. Gegen die allgemeine Geltung dieser Annahme spricht unter anderem das verschiedene specifische Gewicht der heteromorphen Körper. Da nach unsern Erfahrungen das specifische Gewicht durch Zwillingsverwachsung nicht geändert wird, müssten alle Modifikationen eines Stoffes das gleiche specifische Gewicht haben, was nicht der Fall ist.

---

[1] Explication des phénomènes optiques anomaux etc. Annales des mines 7. X. S. 165. 1876.

Sehen wir von dieser letzten Hypothese ab, die zur Erklärung von Polymorphie nicht genügt, so haben wir zu fragen, inwieweit sind die beiden andern Hypothesen berechtigt, und inwieweit ist es möglich, danach die polymorphen Körper zu unterscheiden? Zunächst geben wir zu, dass es neben den chemisch isomeren Körpern noch andere giebt, die bei gleicher quantitativer chemischer Zusammensetzung verschiedene physikalische u. s. w. Eigenschaften haben und sich von den als chemisch isomer angesprochenen durch ihr Verhalten beim Erwärmen (indem sie monotrop oder enantiotrop sind) und ihr annähernd gleiches Verhalten gegen chemische Reagentien unterscheiden. Ob diese Unterschiede lediglich in der mechanischen Struktur ihrer Krystalle oder in dem verschiedenen chemischen Bau ihrer kleinsten Theilchen liegen, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Eine Entscheidung liesse sich erst geben, wenn es möglich wäre, ihr Molekulargewicht für den festen Zustand zu bestimmen. Für die verschiedenen, monotropen oder enantiotropen Modifikationen eines Stoffes, die gleiches Molekulargewicht haben und gleiches chemisches Verhalten besitzen, würde man dann anzunehmen haben, dass sie sich lediglich durch ihre Krystallstruktur unterscheiden, für solche, die sich bei gleichem Molekulargewicht durch ihr, wenn auch nur wenig verschiedenes chemisches Verhalten unterscheiden, würde man physikalische Metamerie, für solche aber, die verschiedenes Molekulargewicht haben, physikalische Polymerie anzunehmen haben. Die etwaige weitere Annahme, dass die monotropen Körper physikalisch metamer, die enantiotropen physikalisch polymer seien, wird sich kaum begründen lassen, da, wie wir gesehen haben, enantiotrope Körper unter verändertem Druck monotrop, physikalisch polymere aber, soweit bekannt, auf gleiche Weise nicht metamer werden können. Somit sind theoretisch diese drei Fälle wohl möglich, praktisch aber lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, ob die Modifikationen eines polymorphen Stoffes durch ihre Krystallstruktur verschieden sind, oder ob sie im Verhältniss der physikalischen Metamerie oder Polymerie stehen.

Aber auch die Unterscheidung zwischen chemischer und physikalischer Isomerie ist nicht immer durchzuführen; sie gründet sich wesentlich darauf, dass mit chemischer Isomerie ein chemischer Contrast im Verhalten gegen Reagentien verbunden ist. Da aber auch die als physikalisch isomer angenommenen Substanzen sich chemisch nicht ganz gleich verhalten, so liegt der Unterschied schliesslich nur in der Grösse des Contrastes, und über dessen Maass lassen sich keine Grenzen aufstellen. Es bleibt dann als einziges Merkmal, das zur Unterscheidung herangezogen werden könnte, das Verhalten beim Erwärmen übrig. Die Unterscheidung hiernach ist insofern unsicher, als ein negatives Resultat nichts entscheidet, und ein positives Resultat nur so lange für physikalische Isomerie geltend gemacht werden kann, als es für chemisch isomere Körper als ausgeschlossen gilt, dass der eine in festem Zustand durch blosse Temperatur-

änderung, ohne also vorher zu schmelzen und ohne Zutritt eines Lösungsmittels, in den andern übergeführt werden kann. Nach dem Stand unserer heutigen Erfahrung und unserer Anschauung können also die monotropen und enantiotropen Körper als physikalisch isomer betrachtet werden, während die Modifikationen eines Stoffes, die weder monotrop noch enantiotrop sind, nur dann mit einiger Sicherheit als chemisch isomer bezeichnet werden können, wenn sie gegen chemische Reagentien ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen; im andern Fall bleibt es unentschieden, ob sie chemisch oder physikalisch isomer sind[1].

Beispiele für verschiedene Arten von Polymorphie werden wir in dem letzten Theil, der über die Constitution der Mineralien handelt, kennen lernen, und zwar für chemische Metamerie in Andalusit und Cyanit; für chemische Polymerie in Sulfaten. Beispiele für physikalische Isomerie wären die enantiotropen, dimorphen Stoffe, die aber nicht weiter als physikalisch metamer und polymer unterschieden werden können.

II. Isomorphie.

Geschichtliches. Noch ehe Mitscherlich einen Fall von Dimorphie klar erkannt hatte, wurde er zum Entdecker der Isomorphie (1819)[2]. Es war zwar zu jener Zeit schon bekannt, dass chemisch verschieden zusammengesetzte Verbindungen wie Aragonit, Strontianit, Witherit und Weissbleierz; Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol; Kalkspath, Eisenspath, Zinkspath und Manganspath ähnliche, oder wie manche (u. a. auch Weiss) meinten, gleiche Krystallform hatten, man liess dies aber nicht als Ausnahme vom Haüy'schen Satze gelten, sondern suchte eine andere Erklärung. „Bernhardi hatte gefunden, dass, wenn man nur wenig schwefelsaures Eisen zu schwefelsaurem Zink mische, ein Salz krystallisire, das viel Zinkvitritol und wenig Eisenvitriol enthalte, dennoch aber die Krystallisation des Eisenvitriols annehme; ferner, dass wenn er mit schwefelsaurem Zink auch nur den achten oder sechzehnten Theil Kupfervitriol mische, ein Salz entstehe, das die Form des Kupfervitriols zeigt. Er und Hausmann, der seine Versuche wiederholte und bestätigte, und viel später nach ihnen Beudant, glaubten aus dieser Erscheinung schliessen zu müssen, dass eine Substanz eine so bedeutende Krystallisationskraft habe, dass sie mit einer andern gemischt, wenn diese sie auch sehr an Masse übertrifft, dennoch ihr ihre Form mittheile und vorschreibe. Hieraus erklärten sie dann die Ueber-

[1] Vergl. auch E. Petersen, Ueber die allotropen Zustände einiger Elemente. Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 621. 1891.

[2] Ueber die Krystallisation der Salze, in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist. Vorgelesen in der Berliner Akademie am 9. December 1819. (Abh. d. Berl. Akad. 1818—19.) Dieser Abhandlung sind einige der folgenden Sätze entnommen.

einstimmung der Krystallisationen jener vier kohlensauren Verbindungen und die der Verbindungen der kohlensauren Salze; sie glaubten, dass in allen sich etwas kohlensaurer Kalk finde, der, wenn er auch nur 1 % betrüge, dennoch dem Ganzen die Form geben könnte[1]." Haüy meinte, die Formengleichheit von Kalkspath und Eisenspath wäre so zu erklären, dass der kohlensaure Kalk sich unter Beibehaltung der Form in kohlensaures Eisen umgeändert habe.

Mitscherlich stellte sich daher in Widerspruch mit den Ansichten der angesehensten Vertreter der Mineralogie und Chemie als er den Satz aufstellte, dass „wenn zwei verschiedene Substanzen sich mit gleichen Voluminibus einer dritten verbinden, die beiden Körper, die aus dieser Verbindung entstehen, in allen ihren Verbindungen mit andern Substanzen Körper hervorbringen, die nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, und dass, wenn die mit ihnen verbundene Substanz dieselbe ist, die zwei aus dieser Verbindung entstandenen Körper dieselbe Form haben, und dass diese Formen so übereinstimmend sind, an Werth und Anzahl der Flächen und Winkel, dass es nicht möglich ist, irgend eine Verschiedenheit, selbst nicht einmal in den Charakteren, die ganz zufällig scheinen, aufzufinden. Der Phosphor verbindet sich mit fünf Voluminibus Sauerstoff, mit eben so vielen verbindet sich das Arsenik; die Arseniksäure und Phosphorsäure, die aus diesen Verbindungen entstehen, geben mit denselben Basen verbunden Salze, die nach denselben Proportionen zusammengesetzt sind und durchaus dieselbe Form haben. Ich habe dies allgemeine Resultat aus einer weitläuftigen Arbeit über die arseniksauren und phosphorsauren Salze, über die Salze der Baryterde, Strontianerde und des Bleioxyds, über die des Ammoniaks und Kalis, und über die Verbindungen, die die Kalkerde, Talkerde, das Kupferoxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Nickeloxyd mit den Säuren eingehen, bis jetzt ohne alle Einschränkung erhalten."

Hiermit hatte Mischerlich das Wesen der Isomorphie in der Hauptsache erkannt, den Namen gab er erst später (1821)[2], wie er denn überhaupt späterhin am meisten zur Vertiefung des Begriffs und zur Erweiterung unserer Kenntnisse in der Isomorphielehre beigetragen hat, an deren Ausbau seitdem ununterbrochen viele Forscher gearbeitet haben. Nach dem Sinne Mitscherlich's sind diejenigen Körper isomorph, die bei analoger chemischer Zusammensetzung ähnliche Krystallform haben und in beliebigen, nicht constanten, Verhältnissen Mischkrystalle zu bilden vermögen.

Die später vielfach aufgeworfene Frage, ob zwei Körper mit einander

---

[1] Bei Mitscherlich l. c.

[2] Sur la Relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. Ann. chim. **19**, 351. 1821.

isomorph seien, konnte nicht immer präcis beantwortet werden, weil die Begriffe analoge Zusammensetzung und ähnliche Krystallform zu unbestimmt sind und es sich überdies herausgestellt hat, dass auch Substanzen, die weder analoge Zusammensetzung, noch ähnliche Krystallform haben, in wechselnden Verhältnissen zusammen krystallisiren können. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, den Begriff Isomorphie schärfer zu definiren. Wir werden sehen, inwieweit die Eigenschafteu der als isomorph geltenden Körper und ihrer Mischkrystalle dies erlauben.

Die Eigenschaften isomorpher Körper.

Die chemische Analogie der als isomorph geltenden Körper ist nicht immer so ausgesprochen, dass sie einfach aus der empirischen Formel als nahe Verwandtschaft zu erkennen wäre. Einige Beispiele lassen uns am besten den verschiedenen Grad erkennen:

I. Zahl der Atome (eventuell der Gehalt an Krystallwasser) und Werthigkeit gleich:

Speiskobaltgruppe: $CoAs_2$, $NiAs_2$.

Aragonitgruppe: $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$.

Kalkspathgruppe: $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$.

Schwerspathgruppe: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$.

Spinellgruppe: $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $FeFe_2O_4$.

Bittersalzgruppe: $MgSO_4.7\,H_2O$, $ZnSO_4.7\,H_2O$, $NiSO_4.7\,H_2O$.

IIa. Die Zahl der sich vertretenden Atome ist verschieden, ihre Gesammtwerthigkeit ist gleich:

$$\text{Bleiglanzgruppe:}\ \left\{\begin{array}{lll} \overset{II}{Pb}S, & \overset{II}{Pb}Se, & \overset{II}{Pb}Te \\ Ag_2S, & Ag_2Se, & Ag_2Te. \end{array}\right.$$

IIb. Atome werden vertreten durch gleichwerthige Radikale oder Atomgruppen:

$$\text{Chlorkaliumgruppe:}\ \begin{array}{llll} \overset{I}{K}\overset{I}{Cl}, & \overset{I}{(NH_4)}\overset{I}{Cl}; & \overset{I}{K}\overset{I}{(CN)}, & \overset{I}{(NH_4)}\overset{I}{(CN)} \\ KH_2PO_4, & (NH_4)H_2PO_4; & KH_2AsO_4, & (NH_4)H_2AsO_4. \end{array}$$

III. Die Zahl der Atome ist gleich, ihre Werthigkeit aber ist verschieden:

$$\begin{array}{lll} \text{Albit} & NaAlSi_3O_8 = & \overset{I}{Na}\,\overset{III}{Al}\,\overset{IV}{Si}\,\overset{IV}{Si_2}\,\overset{II}{O_8} \\ \text{Anorthit} & CaAl_2Si_2O_8 = & \overset{II}{Ca}\,\overset{III}{Al}\,\overset{III}{Al}\,\overset{IV}{Si_2}\,\overset{II}{O_8}. \end{array}$$

Wir sehen aus diesen Beispielen, dass, nur nach der empirischen Formel zu urtheilen, allerdings chemische Analogie manchmal kaum mehr vorhanden zu sein scheint, und in der That gehen die Meinungen darüber auseinander, ob Verbindungen, die, wie die Beispiele in IIa zusammengesetzt sind, noch isomorph

seien; auch die Verwandtschaft der beiden Feldspathe, deren Isomorphie zweifellos schien, wird neuerdings von Arzruni wegen der abweichenden chemischen Zusammensetzung nicht mehr als Isomorphie, sondern als Morphotropie bezeichnet. Bei der Beurtheilung, ob die Zusammensetzung analog sei oder nicht, hat man unbedingt auf die Grösse der Moleküle und die Constitution der Verbindungen zu achten; so mag man wohl zugeben, dass eine Vertretung von Pb durch 2 Ag in PbS bei dem kleinen Molekül eine so grosse Verschiedenheit der Verbindungen erzeugt, dass Ag_2S nicht mehr mit PbS isomorph ist; und doch wird man sich der Annahme nicht entziehen können, dass in einem grösseren Molekül Pb auch einmal durch 2 Ag, oder Ca durch 2 Na, oder auch Na ersetzt werden kann, ohne dass die Verbindungen aufhörten isomorph zu sein. Zur Zeit wird die Frage, ob zwei chemisch nur wenig analoge Verbindungen noch isomorph seien, von verschiedenen Forschern, je nach ihrem Standpunkt, verschieden beantwortet; Arzruni verlangt von isomorphen Körpern, dass sie in aller Strenge analog sind, d. h. dass Atome nur durch gleichwerthige, chemisch nahe verwandte Atome vertreten werden; Retgers dagegen trägt kein Bedenken, die chemische Analogie als nicht unbedingt nothwendig zu erklären; andere verlangen, dass wenigstens die Gesammtwerthigkeit der in den Verbindungen enthaltenen Atome die gleiche sei. Niemals aber darf man aus einer in der empirischen Formel zum Ausdruck kommenden scheinbaren chemischen Analogie ohne weiteres auf Isomorphie schliessen. Hausmannit Mn_3O_4 und Magneteisen Fe_3O_4 sind scheinbar chemisch analog, aber doch nicht isomorph. Nickelvitriol $NiSO_4 . 7 H_2O$ ist rhombisch, Kobaltvitriol $CoSO_4 . 7 H_2O$ ist monoklin, Chlorsilber ist regulär, Jodsilber hexagonal, chlorsaures Kali ist monoklin, bromsaures Kali hexagonal und jodsaures Kali regulär (?) In allen diesen Fällen liegt keine direkte Isomorphie vor (wohl aber meist Isodimorphie). Hieraus sehen wir, dass chemisch nahe verwandte Verbindungen nicht immer direkt isomorph sind und dass Verbindungen, die fast allgemein als isomorph gelten, oft nur entfernt chemisch verwandt scheinen. Aus chemischer Analogie lässt sich daher nicht auf Isomorphismus schliessen.

Als isomorphe Elemente werden häufig solche bezeichnet, die sich in isomorphen Verbindungen vertreten, oder besser gesagt, durch deren Gehalt sich die isomorphen Verbindungen unterscheiden. Der Name soll nicht sagen, die Elemente selbst seien isomorph. Ueberhaupt gilt diese Bezeichnung in Strenge immer nur für eine Reihe; wenn ein Element in einer Reihe andere „isomorph vertritt", so kann es vorkommen, dass es in einer andern Reihe diese nicht mehr „vertritt". So vertreten sich z. B.:

in der Aragonitgruppe (RCO_3)	Ca, Ba, Sr und Pb	isomorph,
in der Schwerspathgruppe (RSO_4)	Ba, Sr und Pb,	aber nicht Ca,
bei den Dithionaten (RS_2O_6)	Ca, Sr und Pb,	aber nicht Ba u. s. w.

Solche Lücken in den aus reinen Gliedern bestehenden Reihen erklären sich vielfach durch Dimorphie der ausfallenden Verbindung; geringe Mengen von ihr werden oft als Beimischung angetroffen und hierdurch die Lücken ausgefüllt. Es liegt dann Isodimorphie vor.

In andern Fällen kann ein Element andere isomorph vertreten, die sich gegenseitig nie vertreten, z. B.:

$$\text{Mangan in} \begin{Bmatrix} KMnO_4 \\ KClO_4 \end{Bmatrix} . \quad \begin{Bmatrix} K_2MnO_4 \\ K_2SO_4 \end{Bmatrix} . \quad \begin{Bmatrix} MnCO_3 \\ FeCO_3 \end{Bmatrix} .$$

Mangan vertritt hier Chlor, Schwefel und Eisen; der Schluss, dass sich deshalb auch Chlor, Schwefel und Eisen isomorph vertreten könnten, wäre falsch.

Nach ihrer „Vertretung" in isomorphen Verbindungen kann man die Elemente und einige Radikale in folgende Reihen gruppiren[1]:

I. H, K, Rb, Cs, Am, Tl; Na, Li, Ag.
II. Be, Zn, Cd, Mg, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca;— Ca, Sr, Ba, Pb.
III. La, Ce, Di, Y, Er.
IV. Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Rh, Ga, In, (Ti).
V. Cu, Hg, Pb, Ag, Au.
VI. Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Te (?).
VII. N, P, V, As, Sb, Bi.
VIII. Nb, Ta.
IX. S, Se, Cr, Mn, Mo, W; Te (?), As, Sb.
X. Fl, Cl, Br, J, Mn; Cy.

Die Krystallform isomorpher Körper ist mit Ausnahme der regulären immer mehr oder weniger verschieden; die Unterschiede, die in den Winkelwerthen und den daraus berechneten Axenverhältnissen sich zu erkennen geben, sind grösser und kleiner, wie einige Beispiele zeigen mögen:

$MgSO_4.7H_2O$	a : b : c = 0·9901 : 1 : 0·5709	Prismawinkel	100° 34′
$NiSO_4.7H_2O$	„ = 0·9815 : 1 : 0·5656	„	101° 4′
$ZnSO_4.7H_2O$	„ = 0·9804 : 1 : 0·5631	„	101° 7′

Schwerspath	$BaSO_4$	a : b : c = 0·8152 : 1 : 1·3136
Anglesit	$PbSO_4$	„ = 0·7852 : 1 : 1·2894
Cölestin	$SrSO_4$	„ = 0·7789 : 1 : 1·2800

Aragonit	$CaCO_3$	a : b : c = 0·6228 : 1 : 0·7207
Cerussit	$PbCO_3$	„ = 0·6220 : 1 : 0·7168
Strontianit	$SrCO_3$	„ = 0·6089 : 1 : 0·7237
Witherit	$BaCO_3$	„ = 0·5949 : 1 : 0·7413

Kalkspath	$CaCO_3$	a : c = 1 : 0·8543	Rhomboëderwinkel	105° 5′
Manganspath	$MnCO_3$	„ = 1 : 0·8183	„	106° 51′
Eisenspath	$FeCO_3$	„ = 1 : 0·8171	„	107° 0′
Magnesit	$MgCO_3$	„ = 1 : 0·8095	„	107° 20′
Zinkspath	$ZnCO_3$	„ = 1 : 0·8062	„	107° 40′

	Pyramidenwinkel (Seitenkante)	a : c		Pyramidenwinkel (Seitenkante)	a : c
$H_2(NH_4)PO_4$	90° 25′	1 : 0·7124	$H_2(NH_4)AsO_4$	90° 41′	1 : 0·715
H_2KPO_4	86° 24′	1 : 0·664	H_2KAsO_4	86° 34′	1 : 0·666

Aus diesen Beispielen sehen wir, dass die Aehnlichkeit in der Krystallform manchmal recht gross ist, indem der Unterschied zwischen den Werthen gleich liegender Winkel nur wenige Minuten beträgt. Oft aber ist dieser Unterschied doch beträchtlich grösser, erreicht einen ganzen Grad und geht bei

[1] Nach Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle. S. 100—118.

den zuletzt aufgeführten sogar über 4 Grad hinaus. Wir sehen nebenbei, dass gleiche Elemente in verschiedenen Reihen die Form nicht in dem gleichen Grad und auch nicht in dem gleichen Sinne ändern. In der Schwerspathgruppe werden mit den Eintritt von Pb oder Sr für Ba die Axen a und c kleiner, in der Aragonitgruppe wird bei dem Blei- und Strontiumsalz die Axe a grösser, die Axe c kleiner als sie in der Baryumverbindung war.

Auf die Frage, wie gross können im Maximum die Unterschiede in den Winkelwerthen sein, ohne dass die Verbindungen aufhörten isomorph zu sein, kann keine andere Antwort gegeben werden, als die, die Unterschiede dürfen „nicht zu gross“ sein, Zahlenwerthe lassen sich nicht gut angeben; nach unsern Erfahrungen betragen die Winkelunterschiede von Körpern, die als isomorph angesehen werden, nicht mehr als 5 Grad. Viel geringer sind aber oft die Unterschiede bei Körpern, die nicht isomorph sind; so ist die Formenreihe des Borax der des Augit, die des Rothgültigerzes der des Kalkspaths sehr ähnlich (die Körper sind, wie man sagt, isogon) und die Formenreihe aller regulären Körper ist überhaupt gleich, aber weder ist Borax isomorph mit Augit, noch Kalkspath isomorph mit Rothgültigerz, noch sind alle regulären Körper mit einander isomorph. Wir sehen daraus, dass aus der Formenähnlichkeit allein die Isomorphie nicht erkannt werden kann.

Die andere Frage, ob Körper, die sich in ihrer Form so nahe stehen, wie andere unzweifelhaft isomorphe, aber in verschiedenen Systemen, oder in demselben System aber mit verschiedenem Symmetriegrad krystallisiren, noch als isomorph zu betrachten seien, wird von manchem bejaht, von andern verneint, ganz nach der weiteren oder engeren Fassung, die man der Definition isomorph giebt.

Nennt man Krystalle, die nach ihren Symmetrieeigenschaften in dieselbe Krystallklasse gehören, isosymmetrisch, die aber, die bei analoger Zusammensetzung, ähnlicher Form und ähnlichen physikalischen Eigenschaften (wie Spaltbarkeit) verschiedenen Systemen oder verschiedenen Klassen desselben Systems angehören, homöosymmetrisch, so gälte nach der von Retgers und andern vertretenen Ansicht der Satz: Nur isosymmetrische Körper können isomorph sein, homöosymmetrische Körper sind nicht isomorph.

Salmiak und Sylvin, die beide regulär-gyroëdrisch sind, können hiernach isomorph sein, sie wären aber nicht mit Steinsalz isomorph, da dieses nicht hemiëdrisch ist. Magnesit und Eisenspath könnten isomorph sein, sie wären aber nicht isomorph mit Kalkspath, da dieser rhomboëdrisch, jene aber tetartoëdrisch sind. Schwefelsaures und selensaures Beryllium $BeSO_4 . 4 H_2O$ und $BeSeO_4 . 4 H_2O$ wären trotz grösster Formenähnlichkeit und chemischer Analogie nicht isomorph, weil das schwefelsaure Salz quadratisch, das selensaure aber rhombisch krystallisirt. Antimonblüthe (Valentinit) mit dem Axenverhältniss

$a:b:c = 0{\cdot}3914:1:0{\cdot}3367$ und Claudetit mit $a:b:c = 0{\cdot}4040:1:0{\cdot}3445$ und $\beta = 93^0\ 57'$, die beide sich auch im Habitus sehr ähnlich sind und gleich vollkommene Spaltbarkeit nach einer Richtung besitzen und früher allgemein als isomorph galten, wären nicht mehr isomorph, nachdem Claudetit als monoklin erkannt ist, Valentinit aber rhombisch ist. Aehnliche Beispiele liessen sich noch mehr anführen [1].

In allen diesen Fällen läge nach der von Retgers vertretenen Ansicht keine direkte Isomorphie vor, eher vielleicht Isodimorphie, nach der Ansicht von andern Forschern aber liegt in verschiedenem Symmetriegrad kein Hinderniss für direkte Isomorphie und sie sind nur dann geneigt, Isodimorphie gelten zu lassen, wenn sie durch exacte Untersuchungen nachgewiesen werden kann (vergl. unten S. 207).

Von den physikalischen Eigenschaften der isomorphen Krystalle wird vielfach auf die Spaltbarkeit besonderes Gewicht gelegt, und sie ist allerdings bei vielen als isomorph angesprochenen Substanzen in gleicher Weise vorhanden, aber ebensowenig wie aus ähnlicher Krystallform, lässt sich aus ähnlicher Spaltbarkeit auf Isomorphie schliessen. Die Mineralien der Schwerspathgruppe spalten alle nach einem Pinakoid und einem dazu senkrechten Prisma und gelten als isomorph; Sylvin spaltet ebenso vollkommen wie Steinsalz nach den Würfelflächen und doch werden beide von manchen nicht als isomorph betrachtet; der mit ihnen chemisch gar nicht verwandte Bleiglanz spaltet ebenso nach den Würfelflächen. Kalkspath besitzt wie Eisenspath vollkommene Spaltbarkeit nach den Rhomboëderflächen, und doch sind beide nicht zweifellos isomorph; dasselbe gilt für Kalkspath und Natronsalpeter. Chlorit besitzt wie Glimmer vollkommene Spaltbarkeit nach einer Richtung, und doch sind beide nicht isomorph. Umgekehrt gelten Chlorsilber und Steinsalz als isomorph, und doch besitzt Chlorsilber nicht die Spaltbarkeit von Steinsalz. Nach allem besitzen isomorphe Krystalle häufig gleiche Spaltbarkeit, aber gleiche Spaltbarkeit ist kein Kriterium für Isomorphie.

Dasselbe gilt für andere physikalische Eigenschaften. Das optische Verhalten isomorpher Körper ist oft ähnlich, wie z. B. die rhomboëdrischen Carbonate alle negativ sind, es ist aber auch oft verschieden, die Lage der optischen Axenebene ist nicht die gleiche u. s. w.

Isomorphe Fortwachsung. Bringt man einen Krystall einer Substanz (z. B. Chromalaun) in eine gesättigte Lösung einer isomorphen Substanz (z. B. Kalialaun), so löst sich erst noch etwas von ihm auf, bald aber wächst er fort, als befände er sich in einer Lösung seiner eigenen Substanz und es

[1] Vergl. u. a. A. Fock, Z. Kr. **14**, 50. 1888. Mats Weibull ebenda **14**, 130. 1888.

bildet sich ein isomorpher Schichtkrystall, in unserem Beispiel von Kalialaun über Chromalaun. Auf Grund dieser Eigenschaft könnte man lösliche Substanzen als isomorph mit andern bestimmen, wenn eben nur isomorphe Substanzen diese Eigenschaft besässen; dies ist aber nicht der Fall, wenigstens sind Verwechslungen immer möglich. Es kann z. B. vorkommen, dass das rhombische, pseudohexagonale Salz K_2SO_4 in einer Lösung des hexagonalen Doppelsalzes $KNaSO_4$ weiterwächst, ohne dass das Salz in der Hülle isomorph wäre dem im Kern. Ebenso ist beobachtet, dass das monokline Doppelsalz $CaMgSi_2O_6$ mit dem rhombischen einfachen Salz $MgSiO_3$ parallel verwächst. Die Ueberwachsung von Kalkspath durch Natronsalpeter wird von manchen als ein Beweis für die Isomorphie der beiden, krystallographisch und physikalisch einander sehr nahe stehenden Körper angesehen, von andern wird dieser Erscheinung keine derartige Bedeutung beigelegt. Noch weniger kann man aus orientirten partiellen Ueberwachsungen auf Isomorphie schliessen; Jodkalium, das aus wässeriger Lösung auf einer frischen Spaltfläche von Glimmer krystallisirt, bildet dreieckige Kryställchen, deren Höhenlinien unter einander und den krystallographisch ausgezeichneten Richtungen des Glimmers parallel sind. Staurolith verwächst mit Cyanit, Rutil mit Eisenglanz u. s. w. (siehe S. 135). Solche Verwachsungen haben mit Isomorphie nicht das Geringste zu thun und allgemein kann man aus parallelen Ueberwachsungen nicht ohne weiteres auf Isomorphie der betreffenden Körper schliessen.

Auf eine Weise liesse sich vielleicht Isomorphie aus der Fortwachsung erkennen, nämlich, wenn ein regelloses Bruchstück eines Krystalls in einer andern Lösung sich zu einem von Flächen umschlossenen Krystall ergänzt. Dies thun, wie bekannt, Körper, die mit dem gelösten Körper isomorph sind; dass es auch andere thun, ist nicht bekannt.

Die Mischbarkeit isomorpher Substanzen. In der Fähigkeit der Körper, die analoge chemische Zusammensetzung und ähnliche Krystallform haben, Mischkrystalle in beliebigen Verhältnissen zu bilden, hatte schon Mitscherlich ein entscheidendes Merkmal für Isomorphie erkannt, und in der That ist die Mischbarkeit eine Eigenschaft, die zweifellos isomorphen Substanzen zukommt. Es fragt sich nur, findet sich die Fähigkeit, in beliebigen Verhältnissen homogene Mischkrystalle zu bilden, nur bei solchen Substanzen, die auch nach Form und Zusammensetzung als isomorph gelten können, oder wird sie auch bei Substanzen angetroffen, die auch bei der weitesten Fassung des Begriffs Isomorphie nicht mehr als isomorph angesehen werden können? Im ersteren Fall wäre die Mischbarkeit eine für isomorphe Substanzen durchaus charakteristische Eigenschaft, im andern Fall würden isomorphe Substanzen diese Eigenschaft mit nicht isomorphen theilen, die Mischbarkeit wäre kein für Isomorphie entscheidendes Merkmal und bei entfernterer chemischer Analogie,

oder unähnlicher Form, bliebe dann die Frage offen, welche Körper sind nun isomorph, welche nicht?

Wir haben nun schon gesehen (S. 98), dass allerdings manchmal Verbindungen zu homogenen Mischkrystallen zusammen krystallisiren, die weder ähnliche Form, noch analoge Zusammensetzung haben.

Ueberhaupt scheint es, als ob die Fähigkeit, homogene Mischkrystalle zu bilden, eine Eigenschaft sei, die auch sehr viele, gar nicht mit einander verwandte Verbindungen besitzen, und nur in dem Grade der Mischbarkeit treten grössere Unterschiede hervor, und den höchsten Grad von Mischbarkeit trifft man bei solchen Verbindungen an, die nach Form und chemischer Zusammensetzung nahe verwandt sind, bei andern Verbindungen trifft man einen geringeren Grad von Mischbarkeit, wie wir bereits an anderer Stelle gesehen haben, und es fragt sich, bis zu welchem Grade geht die Mischbarkeit bei solchen Körpern, die nach Form und Zusammensetzung als isomorph angesehen werden können, und ist es möglich, in dem Grade der Mischbarkeit eine Grenze zu errichten zwischen isomorphen und nicht isomorphen Verbindungen? Diese Frage ist zu verneinen, und zwar deshalb, weil die Isomorphie selbst in ihrem Grade verschieden ist.

Von einem ganz allgemeinen Standpunkt aus hat W. Nernst[1] in Rücksicht auf die Isomorphielehre die Mischbarkeit der krystallinischen Körper discutirt und sich darüber mit folgenden Worten geäussert:

„Die Fähigkeit fester Stoffe, ein molekulares festes Gemisch zu bilden, ist eine ganz allgemeine; in weitaus den meisten Fällen aber sind Mischkrystalle nur innerhalb gewisser Grenzen, nämlich denen der gegenseitigen Sättigung, darstellbar. Jeder feste Stoff vermag also jede andere Substanz mindestens spurenweise aufzunehmen und mit ihr eine, wenn auch meistens äusserst verdünnte, feste Lösung zu bilden, ihre Concentration ist zweifellos ausserordentlich klein, wenn der feste Stoff ein Metall, und die zu lösende Substanz eine nichtmetallische ist, oder vice versa, und sie entzieht sich meistentheils wegen ihrer Geringfügigkeit, obwohl wahrscheinlich sehr viel grösser als im obigen Falle, der Wahrnehmung auch dort, wo es sich um Auflösung von festem Salz in Salz handelt. Mit der chemischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, so dass man die Fähigkeit, innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältniss Mischkrystalle zu bilden, ausschliesslich bei chemisch völlig vergleichbaren Stoffen antrifft. Da beim Falle vollständiger Mischbarkeit alle Eigenschaften des Mischkrystalls, also auch seine Form, eine stetige Funktion seiner Zusammensetzung (genau wie bei jedem flüssigen oder gasförmigen Gemische) sein muss; da aber ein allmählicher, stetiger Ausgleich

[1] Theoretische Chemie. S. 157.

der Krystallform erfahrungsgemäss nur möglich ist, wenn bei den beiden reinen Krystallen bereits anfängliche Aehnlichkeit vorhanden war, so folgt (gewissermaassen als ein Specialfall des obigen viel allgemeineren Satzes) die Mitscherlich'sche Regel, dass häufig chemisch analoge Stoffe ähnliche Krystallform besitzen.

„Zeigt die Mischungsreihe eine Lücke, so kann die Krystallform der Endglieder beliebig verschieden sein, während chemische Analogie doch in weitestem Maasse vorhanden ist; da nun in den Mischungsreihen zu beiden Seiten der Lücke jeder Krystall gezwungen ist, sich der Krystallform des andern anzupassen, so deutet eine grössere Ausdehnung der Mischungsreihe darauf hin, dass er sie anzunehmen eine gewisse Neigung besitzt; thatsächlich wird es dann oft beobachtet, dass auch in ganz reinem Zustande der eine Krystall als labile Modifikation die Form des andern anzunehmen vermag (Isodi- oder Isopolymorphie)."

„Sozusagen versteckt liegt also der Isomorphie die Regel zu Grunde, dass die Mischbarkeit mit der chemischen Analogie wächst, eine Regel übrigens, die man bei Flüssigkeiten in dem Satz wiederfindet, dass chemisch nahe stehende Stoffe sich in allen Verhältnissen gegenseitig lösen. Nur werden, da ceteris paribus eine feste Mischung (hauptsächlich wohl, weil die Krystallform hier beschränkend wirkt) sich überhaupt schwieriger bildet, als eine flüssige, im ersten Falle an die chemische Analogie weit grössere Anforderungen gestellt als im letzteren."

Nach dem, was wir bisher gesehen haben, können wir weder aus der chemischen Zusammensetzung, noch aus der Krystallform, noch aus der Mischbarkeit eine scharfe und befriedigende Definition für Isomorphie geben; wir wollen nun die Eigenschaften der Mischkrystalle betrachten und sehen, inwieweit sie uns zu der gewünschten Definition führen.

Die Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle.

Die chemische Zusammensetzung isomorpher Krystalle. Zum Unterschied gegen die Doppelsalze, die Verbindungen von verschiedenen Salzen in constantem Verhältniss sind, sind die isomorphen Mischkrystalle Gemische in beliebigen variablen Verhältnissen. Dies giebt sich bei der Analyse von isomorphen Mischkrystallen, die alle dieselben Componenten enthalten, dadurch zu erkennen, dass das Verhältniss mancher Bestandtheile in weiteren oder engeren Grenzen schwankt, so dass die Zusammensetzung nicht direkt durch eine Formel genau ausgedrückt werden kann; es ergiebt sich aber, dass die Summe der Bestandtheile, die in wechselndem Verhältniss in den Mischkrystallen enthalten sind, äquivalent ist dem einen oder andern Bestandtheil des einen oder andern Componenten.

Die Analyse eines Granats z. B. führte zu der Formel $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, die eines andern zu der Formel $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, in einem dritten aber findet sich gleichzeitig Thonerde und Eisenoxyd; seine Analyse hätte etwa ergeben:

		Summe des Atomgewichts	Quotient		
SiO_2	39·29 %	60·4	0·65		= 3
Al_2O_3	16·16	102·2	0·15	0·21	= 1
Fe_2O_3	10·05	160	0·06		
CaO	35·00	56	0·62		= 3
	100·50				

Wir sehen hieraus, und das Gleiche würden Analysen von andern Granaten ergeben, in denen das Verhältniss von $Al_2O_3 : Fe_2O_3$ ein anderes wäre, dass die Summe von Al_2O_3 und Fe_2O_3 äquivalent ist dem Al_2O_3 im Kalkthonerdegranat oder dem Fe_2O_3 im Kalkeisengranat, und dies bringt man in der Schreibweise der Formel zum Ausdruck, indem man die sich isomorph vertretenden Atome in eine Klammer neben einander setzt, also:

$$Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}.$$

Die Zusammensetzung eines andern Granats könnte durch die Formel

$$(Ca, Fe, Mn)_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12},$$

oder die des Granats ganz allgemein durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\overset{II}{R}_3\overset{III}{M}_2Si_3O_{12},$$

worin $\overset{II}{R}$ = Ca, Fe, Mn, Mg und $\overset{III}{M}$ = Al, Fe, Cr sein könnte.

Auf diese Weise lässt sich die Zusammensetzung aller isomorphen Mischkrystalle ausdrücken, wobei durch grössere oder kleinere Schrift angedeutet werden kann, ob ein Element in grösserer oder geringerer Menge zugegen ist.

Um die Meinung nicht aufkommen zu lassen, dass sich die „isomorphen" Elemente innerhalb des chemischen Moleküls vertreten und besonders in den Fällen, in denen die isomorphen Mischungen nicht analoge Elemente enthalten, drückt man die Zusammensetzung besser dadurch aus, dass man das Verhältniss angiebt, in dem die Moleküle der Componenten im Mischkrystall vereinigt sind; die allgemeine Formel der Kalknatronfeldspathe wäre demnach

$$_xNaAlSi_3O_8 + {}_yCaAl_2Si_2O_8,$$

oder wenn man das Albitmolekül durch Ab, das Anorthitmolekül durch An ausdrückt: Ab_xAn_y z. B. Ab_5An_1, Ab_2An_1, Ab_3An_2, Ab_4An_3, Ab_1An_1, Ab_1An_2 u. s. w.

Die Elemente, die sich so in isomorphen Krystallen vertreten, nennt man nach dem Vorgang von J. N. Fuchs wohl auch vicariirende Bestandtheile; man hatte damals noch die Ansicht, dass innerhalb des chemischen Moleküls eine solche Vertretung stattfinde, während wir heute annehmen, dass sich die Moleküle selbst vertreten. Fuchs hatte diese Bezeichnung gebraucht, noch ehe die Isomorphie von Mitscherlich entdeckt war.

Da in der Natur nur selten reine Lösungen einer Verbindung auftreten, so sind auch die Mineralien nur selten reine Verbindungen, die meisten enthalten etwas von einer oder mehreren andern isomorphen Verbindungen beigemischt; isomorphe Mischungen sind unter den Mineralien häufiger als reine Verbindungen, und nicht selten sind die Endglieder einer Mischungsreihe nur theilweise oder gar nicht für sich allein bekannt. Zwei oder mehr Endglieder sind rein oder wenigstens sehr annähernd rein bekannt bei Alaun, Granat, Feldspath u. a. In andern Fällen ist nur das eine oder andere Endglied bekannt, die andern sind für sich allein unbekannt, sie existiren nur in Mischkrystallen; so kennt man die Verbindung $FeSO_4.7H_2O$ als monoklinen Eisenvitriol und $CuSO_4.5H_2O$ als triklinen Kupfervitriol, man kann aber auch Mischkrystalle darstellen von

$$FeSO_4.7H_2O + CuSO_4.7H_2O$$

und

$$FeSO_4.5H_2O + CuSO_4.5H_2O.$$

Die einen (als Mineral Pisanit genannt) krystallisiren monoklin, wie Eisenvitriol, die andern triklin, wie Kupfervitriol; im ersten Fall ist in den Mischkrystallen die für sich allein unbekannte, oder jedenfalls sehr unbeständige Verbindung $CuSO_4.7H_2O$, im andern Fall die unbekannte Verbindung $FeSO_4.5H_2O$ enthalten. Die rhombischen Pyroxene sind fast alle Mischungen von $MgSiO_3$ und $FeSiO_3$; die Magnesiaverbindung ist fast rein als Enstatit bekannt, die reine Eisenverbindung ist unbekannt. Besonders häufig sind in Fällen von Isodimorphie gewisse Modifikationen einer Verbindung nur als Beimischung, nicht aber für sich allein bekannt, wie z. B. rhomboëdrisches $PbCO_3$ nur als Beimischung in Kalkspath auftritt, während es für sich rhombisch krystallisirt.

Wenn beide Endglieder unbekannt sind, so wird man durch die schwankende, mit dem Gesetz der constanten Proportionen in Widerspruch stehende Zusammensetzung zur Annahme von Isomorphie geführt; solche Annahmen sind um so begründeter, je mehr sich das eine oder andere Endglied dem Zustand der Reinheit nähert, sie sind mehr oder weniger unsicher, wenn alle bekannten Vorkommnisse beträchtliche Mengen der angenommenen Verbindungen enthalten. So herrscht bei Granat über die Zusammensetzung der in den Mischungen auftretenden Endglieder kein Zweifel, da viele annähernd rein bekannt sind, aber anders ist dies z. B. bei vielen Zeolithen. Chabasit, Phillipsit und Harmotom kann man nach ihrer schwankenden chemischen Zusammensetzung kaum anders als isomorphe Mischungen auffassen; die Componenten aber, die man dann in ihnen anzunehmen hätte, sind für sich allein nicht bekannt; wasserfrei gedacht würde ihre allgemeine Formel mit der der Feldspathe, die ja auch mehr isomorphe Mischungen als reine Verbindungen sind, übereinstimmen. Die Formel des Natron- und des Kalkfeldspaths ist:

$$Na_2Al_2Si_6O_{16} \text{ und } Ca_2Al_4Si_4O_{16};$$

in den genannten Zeolithen wäre nun noch die dem Natronfeldspath analoge, aber unbekannte Kalkverbindung $CaAl_2Si_6O_{16}$, oder die entsprechenden Baryumverbindungen anzunehmen und es liesse sich ihre Zusammensetzung ausdrücken durch die Formeln:

$$\left.\begin{array}{l} m\,CaAl_2Si_6O_{16} + 6\,H_2O \\ n\,Ca_2Al_4Si_4O_{16} + 6\,H_2O \end{array}\right\} \text{Phillipsit} \qquad \left.\begin{array}{l} m\,BaAl_2Si_6O_{16} + 6\,H_2O \\ n\,Ba_2Al_4Si_4O_{16} + 6\,H_2O \end{array}\right\} \text{Harmotom}$$

$$\left.\begin{array}{l} m\,CaAl_2Si_6O_{16} + 8\,H_2O \\ n\,Ca_2Al_4Si_4O_{16} + 8\,H_2O \end{array}\right\} \text{Chabasit.}$$

Gelänge es, einzelne dieser hypothetischen Verbindungen künstlich darzustellen, und hätten sie dann ähnliche Form wie jene Mineralien, so könnte jene Annahme als erwiesen gelten und diese Zeolithe könnten etwa als Additionsprodukte von Feldspathen aufgefasst werden.

Aehnliche Fälle wie diese sind unter den Mineralien nicht selten, und in isomorpher Beimischung unbekannter Verbindungen liegt vielfach die Hauptschwierigkeit, eine einfache und klare Formel aufzustellen.

Schaliger Bau. Die chemische Zusammensetzung eines Mischkrystalls ist oft in der Hülle eine andere als im Kern; besteht der Krystall z. B. aus zwei Componenten, so ist es möglich, dass der eine im Kern bei weitem vorherrscht oder gar in reinem Zustand vertreten ist, der andere dann in den äusseren Schichten immer mehr und mehr zunimmt, bis vielleicht die äusserste Schicht nur aus diesem besteht. Der ganze Krystall besteht dann aus vielen über einander liegenden Schalen, von denen jede eine andere Zusammensetzung hat. An triklinen Feldspathen, Augit und andern Mineralien kann man oft derartigen schaligen Bau — sogen. Zonarstruktur — beobachten. Ob die eine oder andere Substanz vorherrscht, hängt, unveränderten Druck und Temperatur vorausgesetzt, von der Löslichkeit und dem Verhältniss ab, in dem beide in der Lösung vorhanden sind. Sehr lehrreich sind in dieser Hinsicht die Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom[1], W. Muthmann und O. Kuntze[2], besonders die der letzteren über die Mischungen von chlorsaurem und übermangansaurem Kali.

Beide Salze haben sehr verschiedene Löslichkeit, denn ein Liter bei 7° gesättigter $KClO_4$-Lösung enthält 8·855 g, ein Liter $KMnO_4$-Lösung 41·814 g Salz. So lange das chlorsaure Kali in der Lösung überwiegt, entsprechen grossen Differenzen in der Zusammensetzung der Lösung nur kleine Unterschiede in der Zusammensetzung der sich ausscheidenden Krystalle; mit einer Lösung, die 65 Molekularprocente $KClO_4$ enthält, sind z. B. Mischkrystalle im Gleichgewicht, die 97 Molekularprocente $KClO_4$ enthalten; verringert sich der Gehalt der Lösung an $KClO_4$ auf 45 Molekularprocent, also um ein Drittel, so vermindert sich der Gehalt in den Krystallen um nur 3 Procent. Krystalle, die sich aus einer solchen Lösung durch Verdunstung des Lösungsmittels ausscheiden, würden demnach in den äusseren Schichten nahezu dieselbe Zusammensetzung haben wie im Kern. Nimmt aber der

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie **8**, 504 u. 531. 1891.
[2] Zeitschr. f. Krystallogr. **23**, 368. 1894.

Gehalt der Lösung an $KClO_4$ noch mehr ab und der an $KMnO_4$ zu, so entsprechen bald kleinen Differenzen in der Zusammensetzung der Lösung grosse Unterschiede in der Zusammensetzung der Krystalle; die durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels sich ausscheidenden Mischkrystalle werden in den inneren Schichten viel reicher an $KClO_4$ sein, als in den äusseren. Die Krystalle sind Schichtkrystalle, deren Zusammensetzung von Schicht zu Schicht wechselt.

Wenn der Gehalt der Lösung an Permanganat etwa 88 Procent erreicht hat, so stehen in den sich jetzt ausscheidenden Mischkrystallen die beiden Salze in demselben Verhältniss wie in der Lösung, die Lösung ändert bei der Ausscheidung der Krystalle ihre Zusammensetzung nicht und ein Gemisch der beiden Salze in dem Verhältniss von 88 Molekularprocent $KMnO_4$ und 12 Molekularprocent $KClO_4$ kann durch Umkrystallisiren nicht getrennt werden. Die Lösung verhält sich wie die Lösung eines einfachen Körpers und die sich ausscheidenden Krystalle haben eine constante Zusammensetzung.

Wenn sich während der Krystallisation der Druck oder die Temperatur wesentlich ändern, kann nach der Gibbs'schen Phasenregel dieselbe Verbindung und dieselbe Mischung in Intervallen wiederholt zur Ausscheidung kommen; erhebliche Temperaturänderungen und oft auch grosse Druckänderungen begleiten aber die Erstarrung der Eruptivgesteine und es ist daher durchaus nicht ausgeschlossen, dass sich von einem Mineral, z. B. triklinem Feldspath, die gleiche Mischung zu verschiedenen Zeiten in dem Gesteine bilden kann.

Ueber die geometrischen Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle liegen im ganzen nur wenig genaue Untersuchungen vor, was in der meist mangelhaften Ausbildung der Mischkrystalle seinen Grund haben mag. Nach den vorliegenden Untersuchungen scheint es, als ob bei den Mischkrystallen, deren Componenten chemisch nahe verwändt sind und sehr ähnliche Krystallform haben, die Winkelwerthe sich proportional mit der Zusammensetzung continuirlich ändern, während Mischkrystalle anderer Verbindungen, deren Isomorphiegrad vielleicht geringer ist, dieser Regel nicht gehorchen. Wir haben demnach folgende Fälle:

1) Die Winkel der Mischkrystalle (oder das hieraus abgeleitete Axenverhältniss) ändern sich proportional der Beimischung. Beispiele finden sich unter den rhomboëdrischen Carbonaten, es ist z. B. das Axenverhältniss für

Magnesit	$MgCO_3$	$a:c = 1:0{\cdot}8095$
Eisenspath	$FeCO_3$	$a:c = 1:0{\cdot}8171$
Mesitin	$(Mg, Fe)CO_3$	$a:c = 1:0{\cdot}8129$.

Ebenso wie das Axenverhältniss des Mesitin zwischen denen des Magnesit und Eisenspath, so liegt auch das des Dolomit ($CaMgC_2O_6$ $a:c = 1:0{\cdot}8322$) zwischen dem von Kalkspath ($CaCO_3$ $a:c = 1:0{\cdot}8543$) und Magnesit ($MgCO_3$ $a:c = 1:0{\cdot}8095$), mit denen er von vielen gar nicht für isomorph gehalten wird.

Eine vollkommene Proportionalität zwischen der Aenderung der chemischen Zusammensetzung und der Winkelwerthe hat sich durch die Untersuchungen

von Dufet[1] für die Mischkrystalle von Bittersalz $MgSO_4.7H_2O$ und Zinkvitriol $ZnSO_4.7H_2O$ ergeben.

2) Die Winkel der Mischkrystalle ändern sich nicht proportional der Beimischung; Beispiele dafür sind die von P. Groth[2] untersuchten Mischkrystalle von chlorsaurem und übermangansaurem Kali. Setzen wir $KClO_4 = A$, $KMnO_4 = B$, so sind die Prismenwinkel $(110:1\bar{1}0)$ dafür und für die Mischkrystalle:

$$A = 103°53' \qquad B = 102°51'$$
$$A + {}^1/_3B = 104°43'. \quad 11A + B = 104°7'. \quad 11A + 2B = 103°50'.$$

Wir haben hier sogar die auffallende Erscheinung, dass die Winkelwerthe der Mischkrystalle zum Theil ausserhalb der Werthe der Componenten liegen. Ebenso verhält es sich bei den Mineralien der Olivingruppe; nach den Messungen von M. Bauer[3] liegen hier die Winkelwerthe der eisenreichen Mischungen $(Fe, Mg)_2SiO_4$ nicht zwischen denen des eisenhaltigen, magnesiafreien Fayalits (Fe_2SiO_4) und des magnesiahaltigen, beinahe eisenfreien Forsterits (Mg_2SiO_4), sondern ausserhalb derselben.

Abgesehen von diesen Unregelmässigkeiten ist auch sonst die Ausbildung der isomorphen Mischkrystalle viel weniger vollkommen als die der Componenten. Die Krystalle sind oft gekrümmt (rhomboëdrische Carbonate), werden nicht so gross als die der reinen Verbindungen, sind oft trüb, rissig u. s. w. und haben nicht selten Neigung zur Bildung von kugeligen, warzigen, fächerförmigen Aggregaten, um so mehr, je mehr Beimischung sie enthalten. Es krystallisiren z. B. die beiden Salze KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$ in grossen wasserhellen quadratischen Prismen; von den Mischkrystallen sind nur die kaliumreichen und nur die ammoniumreichen einigermaassen gut ausgebildet; aus mittleren Mischungen bilden sich warzenförmige, trübe Aggregationen.

Ueber die physikalischen Eigenschaften der isomorphen Mischkrystalle sind von verschiedenen Forschern ausgezeichnete Arbeiten geliefert worden, die wir hier nur soweit berücksichtigen können, als sie zur Erkennung des Wesens der Isomorphie von Wichtigkeit sind. Als gemeinsames Resultat haben sie ergeben, dass die physikalischen Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle im allgemeinen zwischen denen der Componenten liegen und sich continuirlich mit der Zusammensetzung der Krystalle ändern. Am genauesten ist dies bekannt von den optischen Eigenschaften[4], die für die isomorphen

---

[1] Bull. min. **1**, 58—61. 1878.
[2] P. A. **133**, 192. 1868.
[3] N. Jb. 1887, I, 35.
[4] F. Pockels, Ueber die Berechnung der optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen aus denjenigen der gemischten reinen Substanzen. N. Jb. Beilage Bd. VIII. S. 117—179. 1892.

Mischungen der triklinen Kalknatronfeldspathe von Max Schuster, für andere isomorphe Mischungen von Dufet, Mallard, Wyrouboff, Bodländer, Pockels und andern bestimmt worden sind. Für die Brechungsexponenten z. B. fand Dufet[1] bei Untersuchung der Mischkrystalle von Bittersalz mit Nickelvitriol oder Zinkvitriol das Gesetz:

„Die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten einer Mischung zweier isomorpher Salze und denen der Componenten verhalten sich umgekehrt wie die Anzahl der Aequivalente der beiden Salze, die in der Mischung enthalten sind". Bei graphischer Darstellung wird der Zusammenhang durch eine gerade Linie ausgedrückt, wie der zwischen specifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung.

Max Schuster[2] konnte für die optischen Eigenschaften, speciell für die Lage der optischen Elasticitätsaxen der triklinen Kalknatronfeldspathe eine vollständige Continuität feststellen, so dass es nun umgekehrt möglich ist, aus der Lage der optischen Elasticitätsaxen das Mischungsverhältniss eines Kalknatronfeldspaths zu bestimmen. Die von G. Tschermak aufgestellte Theorie, wonach die Kalknatronfeldspathe isomorphe Mischungen von Natronfeldspath und Kalkfeldspath seien, fand hierdurch eine glänzende Bestätigung. In gleicher Weise ändert sich nach den Untersuchungen von Wyrouboff der optische Axenwinkel in den Mischkrystallen continuirlich mit ihrer Zusammensetzung; graphisch lässt sich der Zusammenhang durch eine continuirliche Curve darstellen.

Das optische Drehungsvermögen isomorpher Mischkrystalle von zwei circularpolarisirenden Substanzen (unterschwefelsaures Blei und Strontium) ändert sich nach Bodländer's[3] Untersuchungen proportional mit der chemischen Zusammensetzung, so dass graphisch der Zusammenhang durch eine gerade Linie dargestellt werden kann.

Indessen darf man es nicht übersehen, dass auch Ausnahmen von diesem Gesetz vorkommen, wie die optischen Anomalien isomorpher Mischkrystalle beweisen. Mischkrystalle, deren Componenten einfachbrechend sind, müssten gleichfalls einfachbrechend sein, sie sind aber oft anomal doppelbrechend (die der Alaune, von Blei- und Baryumnitrat u. s. w.); ebenso sind Mischkrystalle optisch einaxiger Componenten oft zweiaxig. Diese Anomalien rühren von inneren Spannnungen her, die durch die isomorphe Beimischung erzeugt werden[4].

Auch die Farbe isomorpher Mischkrystalle ändert sich continuirlich, wenn der eine Component farbig, der andere farblos ist, so dass der continuirliche Uebergang der beiden Farben womöglich in einem Mischkrystall oder wenigstens

---

[1] Bull. min. **1**, 58—61. 1878. Arzruni, Phys. Chem. der Krystalle. S. 174.
[2] Ueber die optische Orientirung der Plagioklase. T. M. M. **3**, 117—284. 1880.
[3] Z. Kr. **9**, 309.
[4] R. Brauns, Die optischen Anomalien der Krystalle. S. 204.

die sehr abweichende Färbung zahlreicher Mischkrystalle zum Nachweis der Isomorphie benutzt werden kann [1].

In neuerer Zeit ist besonders die Aenderung des specifischen Gewichtes isomorpher Mischkrystalle von J. W. Retgers [2] mit grosser Genauigkeit ermittelt worden und diese Untersuchungen waren für ihn der Ausgangspunkt für viele andere [3], durch die wir über die Eigenschaften der Mischkrystalle einige Klarheit bekommen haben, so dass wir aus den Eigenschaften bestimmte Schlüsse auf den Verwandtschaftsgrad der Componenten ziehen können. Das specifische Gewicht verdient vor andern physikalischen Eigenschaften den Vorzug, weil es auch an kleinen Krystallen mit aller Genauigkeit ermittelt werden kann, wenn es durch Schweben in schweren Flüssigkeiten (Methylenjodid, das mit Benzol oder Xylol zu verdünnen ist, S. 45) bestimmt wird. Unter Anwendung dieser Methode fand Retgers für das specifische Gewicht isomorpher Mischkrystalle das Gesetz:

„Bei isomorphen Mischungen herrscht eine Proportionalität zwischen specifischem Gewicht (resp. specifischem Volumen) und chemischer Zusammensetzung."

Man kann hieraufhin das specifische Gewicht isomorpher Mischkrystalle aus ihrer Zusammensetzung, und umgekehrt ihre chemische Zusammensetzung aus ihrem specifischen Gewicht berechnen, wenn man das specifische Gewicht der Componenten kennt, vorausgesetzt, dass nicht Einschlüsse oder beginnende Verwitterung eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes unmöglich machen.

Führen wir hierzu anstatt des specifischen Gewichtes das specifische Volumen $= \frac{1}{\text{spec. Gew.}}$ ein und nennen wir das specifische Volumen des Mischkrystalls V und das seiner beiden Componenten (A und B) v_1 und v_2, und drücken wir die chemische Zusammensetzung in Gewichtsprocenten a_g und $100-a_g$ aus, so ist:

Volumen des Mischkrystalls = Volumen A + Volumen B.

Jedes der drei Volumina ist gleich dem Gewicht × dem specifischen Volumen, also:

$$100V = (100-a_g)v_1 + a_g v_2,$$

deshalb

$$V = \frac{a_g v_2 + (100-a_g)v_1}{100}$$

oder

$$V = \frac{v_2 - v_1}{100} a_g + v_1.$$

Stellt man die Beobachtungen graphisch dar, indem man die durch

[1] J. W. Retgers, Ueber den Nachweis des Isomorphismus mittelst farbiger Mischkrystalle. Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 6. 1891.

[2] J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie 3, 507. 1889.

[3] Veröffentlicht in der Zeitschr. f. phys. Chemie 3—16.

Analyse ermittelten Gewichtsprocente als Abscissen und die specifischen Volumina $\left(= \frac{1}{\text{spec. Gew.}}\right)$ als Ordinaten aufträgt, so erhält man durch Verbindung der festgelegten Punkte eine gerade Linie, die ununterbrochen ist, wenn die beiden Salze sich in jedem Verhältniss mischen, die aber nur aus zwei Stücken besteht, wenn sie sich nicht unbeschränkt mischen; in diesem Fall liegt das eine Stück der Linie in gerader Fortsetzung des andern.

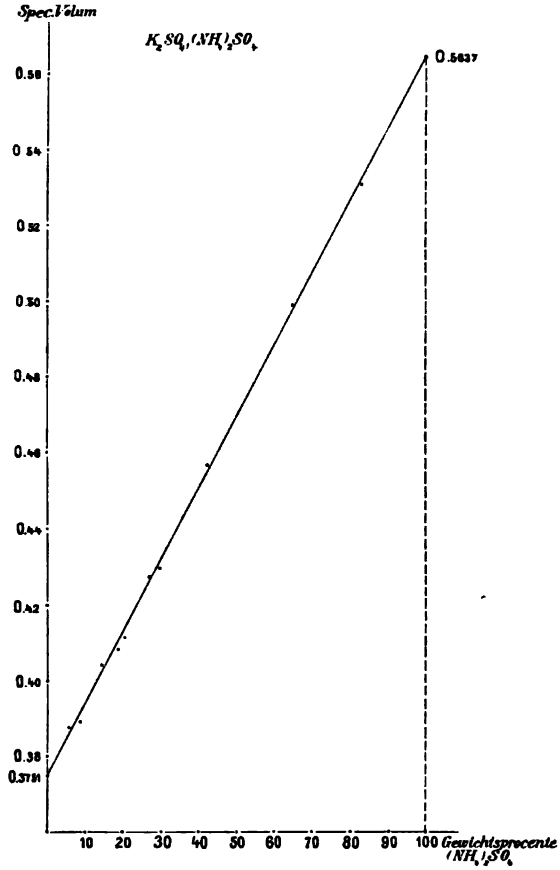


Fig. 29. Ununterbrochene Mischungsreihe isomorpher Körper (K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$).

Eine ununterbrochene Mischungsreihe bilden z. B. Kalium- und Ammoniumsulfat, die beide rhombisch krystallisiren. Das specifische Gewicht von K_2SO_4 ist 2·666, das von $(NH_4)_2SO_4$ 1·774; in den Mischkrystallen ändert es sich proportional der Zusammensetzung, mit nur sehr geringen Abweichungen, wie aus der folgenden, von Retgers[1] aufgestellten Tabelle (siehe S. 197) und der danach construirten graphischen Darstellung (Fig. 29) zu ersehen ist.

Beschränkte Mischbarkeit mit einer Lücke in der Mischungsreihe bei echtem Isomorphismus zeigt z. B. saures phosphorsaures Kalium und Ammonium. Sowohl KH_2PO_4 als auch $(NH_4)H_2PO_4$ krystallisiren in grossen wasserhellen quadratischen Krystallen. Bereitet man aber 10 Lösungen, welche die Salze in dem Verhältniss 9K.1NH$_4$, 8K.2NH$_4$ . . . . . . 2K.8NH$_4$, 1K.9NH$_4$ enthalten, so liefern nur die vier äussersten Mischungen gute Krystalle, aus den dazwischen liegenden Lösungen dagegen bilden sich nur warzenförmige,

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 3, 524. 1889.

Nr.	Zusammensetzung in Gewichtsprocenten $(NH_4)_2SO_4$	Spec. Gew. berechnet	Spec. Gew. gefunden	Differenz	Spec. Volum berechnet	Spec. Volum gefunden	Differenz
1	5·45	2·594	2·574	— 0·020	0·3855	0·3885	+ 0·0030
2	8·33	2·560	2·578	+ 0·018	0·3906	0·3879	— 0·0027
3	15·03	2·477	2·474	— 0·003	0·4037	0·4042	+ 0·0005
4	18·45	2·440	2·451	+ 0·011	0·4098	0·4080	— 0·0018
5	20·55	2·417	2·432	+ 0·015	0·4138	0·4112	— 0·0026
6	26·47	2·353	2·342	— 0·011	0·4250	0·4270	+ 0·0020
7	29·30	2·322	2·323	+ 0·001	0·4307	0·4305	— 0·0002
8	42·67	2·195	2·187	— 0·008	0·4556	0·4572	+ 0·0016
9	65·35	2·005	2·004	— 0·001	0·4988	0·4990	+ 0·0002
10	83·37	1·878	1·883	+ 0·005	0·5324	0·5311	— 0·0013

trübe Aggregate, niemals grosse und klare Krystalle. Aus den specifischen Gewichten der allein brauchbaren, klaren Krystalle würde man für die graphische Darstellung zwei Stücke einer geraden Linie erhalten, wie in Fig. 30 angegeben.

Schliesslich ist nach den Untersuchungen von F. W. Küster[1] auch der Schmelzpunkt eines isomorphen Gemisches nach der Mischungsregel aus den Schmelzpunkten der Componenten berechenbar, so dass eine gemischte Schmelze isomorpher Substanzen von einer solchen nicht isomorpher sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass ihr Erstarrungspunkt durch die Beimischung nicht wie sonst (vergl. S. 68) erniedrigt wird. Wir können daher Küster nur beipflichten, wenn er sagt: alle bisher näher untersuchten physikalischen Eigenschaften isomorpher Gemische sind rein additiver Natur, continuirliche Funktionen der procentischen Zusammensetzung; die oben erwähnten Anomalien sind nur Ausnahmen von der Regel.

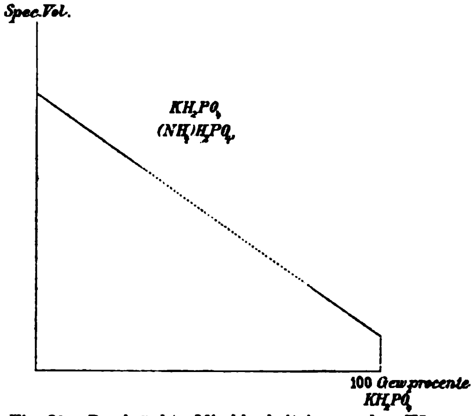


Fig. 30. Beschränkte Mischbarkeit isomorpher Körper (KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$).

Es liegt nun nahe, auf Grund dieser Erfahrungen den Begriff isomorph schärfer als es bis dahin möglich war zu definiren, und so wurde Retgers zu dem Satze geführt:

„Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle continuirliche Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden."

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 601. 1890 und Ueber die Erstarrungspunkte isomorpher Gemische. Habilitationsschrift Marburg 1891.

Trägt man die Procente des einen Bestandtheils der verschiedenen Mischungen als Abscissen, und die für jede Mischung ermittelten Grössen der physikalischen Eigenschaften als Ordinaten auf, so muss die Verbindungslinie der verschiedenen Punkte eine continuirliche Curve sein.

Wenn man mit Retgers nur solche Körper als direkt isomorph betrachtet, für die eine continuirliche Aenderung der physikalischen Eigenschaften innerhalb der Mischungsreihe zu ermitteln ist, so bleibt die Zahl der direkt isomorphen Substanzen verhältnissmässig gering, und bei Mineralien wird man häufig gar nicht entscheiden können, ob zwei oder mehrere direkt isomorph sind, entweder weil Mischkrystalle von ihnen nicht bekannt sind, oder die Mischungsreihe zu klein ist, oder aus andern Gründen die nöthigen physikalischen Eigenschaften (das specifische Gewicht) nicht mehr mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können. Dieser letzte Fall tritt immer ein, wenn nur kleine Stückchen der Mischkrystalle genügend rein sind, ihr specifisches Gewicht aber höher ist als das des Methylenjodids (3·3) oder der andern schweren Flüssigkeiten, so dass die Methode des Schwebens nicht mehr anwendbar ist, und wenn Undurchsichtigkeit u. s. w. die Ermittlung anderer Eigenschaften verhindert.

Wir verzichten deshalb darauf, die als isomorph angesprochenen Mineralgruppen hier anzuführen und begnügen uns mit den in diesem Capitel mitgetheilten Beispielen [1].

Rückblick. Kommen wir nun nach allem auf unsere vorher aufgeworfene Frage, welche Körper sind isomorph, welche nicht? zurück, so können wir diese wohl unter Berufung auf die Retgers'sche Definition beantworten, müssen aber zugleich eingestehen, dass doch verhältnissmässig nur in wenigen Fällen, besonders unter den Mineralien, die Isomorphie sich hiernach beweisen liesse. In solchen Fällen, wo dies nicht möglich ist, können wir immer noch von chemischer Verwandtschaft reden, und je nach dem Grade der Verwandtschaft mit einer mehr oder weniger grossen Wahrscheinlichkeit auf Isomorphie schliessen.

Der höchste Grad der Verwandtschaft äussert sich in ähnlicher Form, chemischer Analogie und unbeschränkter Mischbarkeit; die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle sind continuirliche Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung. Stoffe mit diesen Eigenschaften sind zweifellos echt isomorph. Als weniger nahe verwandt werden wir solche Stoffe betrachten, deren Mischbarkeit bei ähnlicher Form und chemischer Analogie nur noch eine begrenzte ist, oder deren chemische Analogie bei unbegrenzter Mischbarkeit nur gering zu sein scheint. Bei noch geringeren Verwandschaftsgraden treten grössere

[1] Zusammenstellungen „isomorpher“ Gruppen siehe u. a. bei A. Fock, Krystallographisch-chemische Tabellen. Leipzig 1890.

Differenzen in der Form, oder entferntere chemische Analogie und enger begrenzte Mischbarbeit auf. Sobald der Nachweis zu erbringen ist, dass sich in diesen Mischkrystallen die physikalischen Eigenschaften continuirlich mit der chemischen Zusammensetzung ändern, wird man die darin enthaltenen Verbindungen noch als isomorph bezeichnen. Ist dieser Nachweis nicht mehr zu erbringen, entweder weil Mischkrystalle überhaupt nicht bekannt sind, oder die Mischungsreihe zu klein ist, oder aus andern Gründen die physikalischen Eigenschaften nicht mehr mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können, so bleibt die Frage, ob die betreffenden Verbindungen noch isomorph seien, unentschieden.

Aendern sich aber die physikalischen Eigenschaften nicht continuirlich, sondern sprungweis, so wird man daraus zu schliessen haben, dass diese Körper nicht mehr in dem Grade mit einander verwandt sind, dass sie als isomorph bezeichnet werden könnten.

Nach alle dem wird man die continuirliche Aenderung der physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle als Anzeichen einer nahen Verwandtschaft ihrer Componenten zu betrachten haben und diese nahe Verwandtschaft nennen wir Isomorphie. In den Fällen, wo die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle nicht mehr zu ermitteln sind, wird man immer dann noch mit einiger Wahrscheinlichkeit auf Isomorphie schliessen können, wenn die Körper zweifellos analoge chemische Zusammensetzung, ähnliche Krystallform und gleichen Symmetriegrad haben und zugleich Mischkrystalle zu bilden vermögen. Wenn aber eine von diesen Bedingungen nicht erfüllt ist, so bleibt die Entscheidung immer unsicher.

Theorie der isomorphen Mischung. Die Vereinigung isomorpher Substanzen zu einem homogenen Mischkrystall kann man auf verschiedene Weise erklären.

Ursprünglich stellte man sich vor, dass sich in den Molekülen die isomorphen Elemente vertreten, jetzt aber ist man wohl ziemlich allgemein der Ansicht, dass sich die Moleküle vertreten, so dass in dem Bau einer isomorphen Mischung die Moleküle der isomorphen Verbindungen vereinigt sind, wie verschiedene Bausteine in einem Gebäude; nur über die Art dieser Vereinigung gehen die Ansichten auseinander.

Die Anhänger der Strukturtheorie nehmen mit Sohncke an, dass in dem regelmässigen Punktsystem ein Theil der Molekülschwerpunkte durch Moleküle der einen, der andere Theil durch Moleküle der andern Verbindung besetzt seien, so dass also die einzelnen Moleküle sich gegenseitig bei dem Aufbau des Krystalls vertreten; der Mischkrystall wäre ein echt molekulares Gemisch wie eine Lösung.

Andere nehmen an, ein Mischkrystall sei aus sehr kleinen Krystallindi-

viduen oder sehr dünnen Schichten der verschiedenen ihn zusammensetzenden isomorphen Substanzen, die mit gleicher krystallographischer Orientirung an einander gelagert sind, aufgebaut, wie es im grossen bei der isomorphen Fortwachsung der Fall ist; der Mischkrystall wäre hiernach eine innige parallele Verwachsung seiner Componenten.

Wieder andere gehen von der Voraussetzung aus, die kleinsten Theilchen, aus denen die Krystalle aufgebaut sind, seien nicht die chemischen Moleküle, sondern aus mehreren chemischen Molekülen bestehende Krystallmoleküle, und nehmen an, innerhalb dieser Krystallmoleküle seien einzelne chemische Moleküle durch ebensoviele der andern isomorphen Substanz ersetzt, die mit jenen schon in der gesättigten Lösung zu einem „Flüssigkeitsmolekül" zusammentreten. Auch nach dieser, von Fock[1] vertretenen Ansicht wären die Mischkrystalle molekulare Gemische.

Die erste und zweite Hypothese schliessen sich nicht aus, da beide Mischungsarten abwechselnd stattfinden können; die dritte steht ihnen gegenüber, da sie noch den Begriff des Krystallmoleküls heranzieht. Wenn aber, wie es möglich ist[2], ein Krystall nur aus einfachen chemischen Molekülen besteht, so wäre der Begriff Krystallmolekül gegenstandslos und diese Auffassung der Mischungen hinfällig. Welche von den beiden andern Erklärungsweisen den Vorzug verdient, ist zur Zeit noch nicht zu entscheiden[3].

Das Molekularvolumen isomorpher Körper. Unter Molekularvolumen versteht man das Verhältniss von Molekulargewicht zu specifischem Gewicht: $M.V = \frac{M.G}{S.G}$. W. Muthmann[4] bezeichnet dieses Verhältniss lieber als Aequivalentvolumen, weil uns die Zahlen nicht das Verhältniss der Volumina der Moleküle in den verglichenen Substanzen, sondern nur das Verhältniss der Volumina äquivalenter Gewichtsmengen derselben ausdrücken. Da sich der Ausdruck Molekularvolumen aber einmal eingebürgert hat, behalten wir ihn bei.

Vielfach hat man geglaubt, in dem Molekularvolumen bestimmte Gesetzmässigkeiten für die Glieder der isomorphen Gruppen gefunden zu haben, jedoch hat sich bis jetzt irgend eine allgemeingültige Regel nicht aufstellen lassen. Die Molekularvolumina isomorpher Körper sind jedenfalls verschieden, oft nur sehr wenig, bisweilen aber auch um mehr als 10 Einheiten, und nicht selten besitzen Körper, die nicht direkt mit einander isomorph sind, nur sehr wenig von einander verschiedene Molekularvolumina, so dass es auf keinen Fall gestattet ist, aus nahezu gleichem Molekularvolumen etwa auf Isomorphie zu schliessen.

[1] Einleitung in die chemische Krystallographie. S. 70.
[2] Vergl. oben S. 115.
[3] Vergl. Pockels, N. Jb. VIII. Beilage Band. S. 118 u. 178.
[4] Beiträge z. Volumtheorie d. krystallisirten Körper. Z. Kr. **22**, 497—551. 1894.

Sehr wenig verschieden sind die Molekularvolumina der beiden triklinen Feldspathe Albit und Anorthit, es ist nämlich für:

		Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.
Albit	$NaAlSi_3O_8$	263·3	2·618	100·6
Anorthit	$CaAl_2Si_2O_8$	279	2·758	101·2

Grösser schon ist der Unterschied im Molekularvolumen der beiden gleichfalls in allen Verhältnissen mischbaren Salze K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$, es ist nämlich für:

	Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.
K_2SO_4	174·3	2·666	65·38
$(NH_4)_2SO_4$	132·1	1·774	74·46

Aehnliche Unterschiede zeigen u. a. die Alaune, deren Molekularvolumen aber viel grösser ist; es ist z. B. für:

	Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.
$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24\,H_2O$	948·8	1·751	541·8
$Tl_2Al_2(SO_4)_4 . 24\,H_2O$	1278·8	2·318	551·7

Besondere Verhältnisse scheinen in der Gruppe der regulären Haloidsalze und der der rhomboëdrischen Carbonate zu herrschen; es ist hier für:

		Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.
Steinsalz	$NaCl$	58·4	2·148	27·1
Salmiak	NH_4Cl	53·4	1·533	35·66
Sylvin	KCl	74·5	1·998	37·3
	KBr	119	2·69	44·2
	KJ	166	2·97	55·8
Kalkspath	$CaCO_3$	100	2·712	36·87
Magnesit	$MgCO_3$	84·4	3·017	27·59
Eisenspath	$FeCO_3$	116	3·911	29·6
Manganspath	$MnCO_3$	115·1	3·57	32·2
Zinkspath	$ZnCO_3$	125·4	4·44	28·2

Zunächst fällt uns bei der ersten Gruppe auf, dass die Molekurvolumina der unbezweifelt isomorphen Verbindungen NH_4Cl und KJ sehr erheblich verschieden sind, besonders bemerkenswerth aber ist es, dass zwischen den unbezweifelt isomorphen Gliedern beider Gruppen (die hier durch Klammern zusammengefasst sind), ein anderes Verhältniss von Molekulargewicht zu specifischem Gewicht besteht, als zwischen einem Glied dieser Gruppe und dem andern ($NaCl$ oder $CaCO_3$), das nicht so zweifellos mit diesen isomorph ist. Während bei jenen dem höheren Molekulargewicht auch ein höheres specifisches Gewicht entspricht, ist das Molekulargewicht von Sylvin höher als das von Steinsalz, das specifische Gewicht aber kleiner; ebenso ist das Molekulargewicht von Kalkspath höher als das von Magnesit, das specifische Gewicht aber geringer. Es müssen also in einem gewissen Volumen von Magnesit mehr Moleküle $MgCO_3$ sein als in einem ebenso grossen Volumen von Kalkspath Moleküle $CaCO_3$ sind; wir hätten einen Fall von Polymerisation, die Molekularvolumina verhalten sich wie 3 : 4.

Ob hierauf die Unterschiede zurückzuführen sind, die zwischen Kalkspath und den andern rhomboëdrischen Carbonaten, wie zwischen Steinsalz und den andern Haloiden bestehen, und die manche zu der Ansicht geführt haben, dass Kalkspath nicht mit den andern rhomboëdrischen Carbonaten, Steinsalz nicht mit Sylvin u. s. w. direkt isomorph sei, lässt sich nicht bestimmen, die Möglichkeit scheint aber um so weniger ausgeschlossen, als ähnliches manchmal an Endgliedern isodimorpher Reihen zu constatiren ist.

Dass man andrerseits aus ähnlichem Molekularvolumen selbst bei ganz analoger Zusammensetzung nicht auf direkte Isomorphie schliessen darf, zeigt uns unter vielen andern Fällen Bittersalz $MgSO_4.7H_2O$ und Eisenvitriol $FeSO_4.7H_2O$; das Molekularvolumen vom ersten ist 147·0, das vom andern 146·5, das erste ist aber rhombisch, das andere monoklin, sie sind nicht direkt isomorph.

In der Reihe der rhombischen Carbonate haben wir für:

		Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.
Aragonit	$CaCO_3$	100	2·936	33·3
Strontianit	$SrCO_3$	147·5	ca. 3·62	40·8
Witherit	$BaCO_3$	197	ca. 4·25	46·4
Cerussit	$PbCO_3$	266·9	ca. 6·50	41·1

Auch hier ist wieder einiges bememerkenswerth; das Molekularvolumen von Aragonit ist fast gleich dem des Manganspath und steht den mit diesem isomorphen rhomboëdrischen Carbonaten näher als das von Kalkspath. Das Molekularvolumen des Witherit ist höher als das von Cerussit, obwohl sein specifisches Gewicht viel geringer ist, es passt scheinbar nicht in die Reihe der andern; sollte dies der Fall sein, so müsste Witherit ein specifisches Gewicht von ungefähr 4·7 haben.

Wenn demnach zur Zeit aus dem Molekularvolumen isomorpher Körper bestimmte allgemeine Regeln nicht abzuleiten sind, so dürfen immerhin die hier vorhandenen Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten nicht ganz unbeachtet bleiben; für gewisse specielle Fälle hat W. Muthmann die folgende Regel aufgestellt:

„Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergrösserung des Molekulargewichts zugleich eine Vergrösserung des Aequivalentvolums (Molekularvolums), wenn die Elemente, durch die die verschiedenen Glieder der Reihe sich unterscheiden, einer Gruppe im periodischen System angehören; ist dies letztere nicht der Fall, so steht das Molekulargewicht zum Aequivalentvolum (Molekularvolum) in gar keiner Beziehung“.

Von dem Gesichtspunkt dieser Regel aus betrachtet, würde in der vorstehenden Gruppe Witherit keine Ausnahme bilden und sich das im Verhältniss zu Witherit niedere Molekularvolumen des Cerussit dadurch erklären, dass Blei einer andern Gruppe im periodischen Systeme angehört als Baryum, Strontium und Calcium.

Bestimmung des Atomgewichtes aus der Isomorphie. Wenn man die procentische Zusammensetzung von zwei als isomorph erkannten Verbindungen, und ausserdem die Atomgewichte der Elemente in der einen Verbindung kennt, in der andern Verbindung aber das Atomgewicht des einen „isomorphen" Elementes unbekannt ist, so kann man dies berechnen, wenn man annehmen kann, dass die Verbindungen auch wirklich analoge Zusammensetzung haben.

Wir wollen annehmen, es sei uns die procentische Zusammensetzung von Magnesit und Eisenspath bekannt, zweier Mineralien, deren Isomorphie nach ihrer Form, Spaltbarkeit und Mischbarkeit zweifellos zu sein scheint. Die Atomgewichte von Magnesium, Kohlenstoff und Sauerstoff seien uns bekannt, das von Eisen sei unbekannt und solle aus der Isomorphie bestimmt werden. Für Magnesit kann ich aus der procentischen Zusammensetzung und den Atomgewichten die Formel $MgCO_3$ berechnen, aus der Isomorphie schliesse ich, dass sie für Eisenspath analog, also $FeCO_3$, sei. Wir haben demnach für:

		Procentische Zusammensetzung	Summe der Atomgewichte	Quotient
Magnesit	MgO	47·87	40·4	1
	CO_2	52·13	44	1
		Sa. = 100·00		

Die Analyse des Eisenspaths hätte etwa ergeben:

Eisenspath	FeO	61·83	X	1
	CO_2	37·75	44	1
		Sa. = 99·58		

Die unbekannte Grösse x und damit das Atomgewicht für Eisen finden wir aus dem Verhältniss:

$$\frac{37{\cdot}75}{44} = \frac{61{\cdot}83}{x}$$

$$x = \frac{61{\cdot}83 \times 44}{37{\cdot}75} = 72{\cdot}03.$$

Ziehen wir hiervon das Atomgewicht für Sauerstoff O = 16 ab, so bekommen wir als Atomgewicht für Eisen Fe = 56·03, was mit dem aus der Dampfdichte der Chlorverbindung ermittelten Werthe übereinstimmt.

Auf diese Weise ist nach dem Vorgang von Mitscherlich für manche Elemente das Atomgewicht bestimmt worden, aber die Methode ist doch nicht in allen Fällen durchaus zuverlässig, da es, wie wir gesehen haben, auch Verbindungen giebt, die, obwohl isomorph, doch chemisch nicht analog sind. Indem man hier aus der Isomorphie auf analoge Zusammensetzung, also auf eine analoge Formel schliesst, begeht man einen Fehler, der zu einem falschen Werth für das Atomgewicht führen muss. Trotz dieser Fehlerquelle ist die Isomorphie

von grosser Wichtigkeit für die Atomgewichtsbestimmung und sie dient noch jetzt dazu, um Atomgewichte zu bestimmen, die sich auf anderem Wege noch nicht ermitteln lassen oder um die auf andere Weise gefundenen Werthe der Atomgewichte zu prüfen. Auch über die Stellung einzelner Elemente im System lässt sich eine Entscheidung treffen, sobald es gelingt, Isomorphie ihrer Verbindungen mit solchen anderer Elemente, deren Stellung im System bekannt ist, nachzuweisen.

III. Isodimorphie.

Isodimorphie liegt vor, wenn zwei Reihen isomorpher Körper durch ein Glied oder mehrere Glieder verbunden sind, die in beiden Reihen auftreten, also dimorph sind. Von den Gliedern, die in beiden Reihen auftreten, sind einzelne entweder für sich allein als dimorph bekannt, so dass die Dimorphie ihrer Substanz und die Isomorphie ihrer Modifikationen mit den andern Körpern und damit die Isodimorphie klar zu Tage liegt, oder sie sind nicht für sich allein als dimorph bekannt; ihre zweite, für sich unbekannte Modifikation kann dann nicht ohne weiteres als isomorph mit den Gliedern der andern Reihe bezeichnet werden. Dimorphie und Isomorphie und damit Isodimorphie ist in diesem Fall nur in Mischkrystallen realisirt, nicht in den reinen Substanzen; man könnte daher diese in Gegensatz zu den für sich dimorphen und isomorphen Substanzen als kryptodimorph[1] und kryptoisodimorph bezeichnen. (Beispiele für offene und versteckte Isodimorphie siehe weiter unten.)

Isodimorphe Mischungen. In solchen Fällen von vermeintlicher Isodimorphie, wo die Glieder nur kryptoisomorph und kryptodimorph wären, lässt sich nur durch exacte Untersuchung der Mischungen ein unzweideutiger Beweis für die Isodimorphie erbringen. In welcher Weise dies geschehen kann, lehren uns die Untersuchungen von J. W. Retgers. Als Beispiel wählen wir Bittersalz $MgSO_4.7\,H_2O$ und Eisenvitriol $FeSO_4.7\,H_2O$; die stabile Modifikation des ersteren ist rhombisch, eine labile Modifikation monoklin; die stabile Modifikation des Eisenvitriols ist monoklin, eine labile Modifikation ist rhombisch. Mischkrystalle von beiden sind rhombisch, wenn sie reich sind an Mg, monoklin, wenn sie reich sind an Fe. Dass in den rhombischen Mischkrystallen der Eisenvitriol als rhombische, in den monoklinen Mischkrystallen das Bittersalz

[1] In gleichem Sinne hat sich schon früher C. von Hauer (Verhandl. der k. k. geol. Reichsanst. 2. Juni 1880, S. 186) geäussert: „Nicht zu verkennen ist endlich der Unterschied in der Dimorphie einer Substanz, die sich in der Art kundgiebt, dass sie isolirt in zwei verschiedenen Krystallgestalten auftreten kann, gegenüber jener, die aus der Thatsache notorisch wird, dass sie nur im Gemenge mit einer zweiten Substanz in unveränderter Zusammensetzung auch den Raum einer anderen als der ihr eigenthümlichen Krystallgestalt auszufüllen vermag. Man könnte diese Art der Dimorphie gegenüber der ursprünglichen „primären“ als „secundäre“ bezeichnen. Ohne Zweifel giebt es noch viele Verbindungen die in solcher Weise sich als dimorph erweisen.“

als monokline Modifikation enthalten ist, konnte Retgers durch Bestimmung ihres specifischen Gewichtes nachweisen[1]; hiernach bilden die beiden Substanzen nicht eine Reihe von Mischkrystallen, sondern zwei Reihen. Stellt man die Resultate graphisch dar, indem man die Gewichtsprocente an $MgSO_4.7H_2O$ als Ordinaten einträgt, so ordnen sich die Beobachtungen in zwei von einander unabhängigen geraden Linien an (Fig. 31).

Jede Reihe beginnt mit Mischkrystallen, die vorwiegend die stabile Modifikation der einen Componente enthalten, sie würde enden mit Mischkrystallen, die vorwiegend die labile Modifikation der andern Componente enthalten, deren specifisches Gewicht nicht bekannt ist, aber aus den gewonnenen Resultaten berechnet werden kann; das specifische Gewicht des monoklinen Bittersalzes wäre nach Retgers 1·691 (das des rhombischen ist 1·677); das specifische Gewicht des rhombischen labilen Eisenvitriols wäre 1·875 (das des monoklinen ist 1·898).

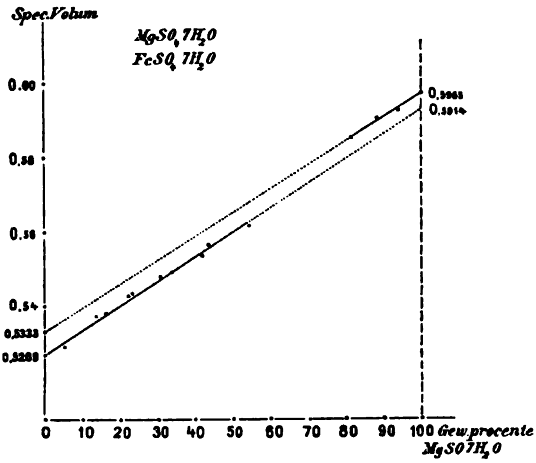


Fig. 31. Isodimorphe Mischungen.

Hier ist noch jede Verbindung für sich allein als dimorph bekannt, wenn auch je eine Modifikation sehr unbeständig ist.

Einen Fall von Isodimorphie, in dem nur einer der beiden Körper für sich allein als dimorph bekannt ist, bietet uns das salpetersaure und chlorsaure Natron. Aus einer gemeinschaftlichen Lösung beider Salze krystallisiren zwei Arten von Mischkrystallen:

Rhomboëder von $NaNO_3$, die bis zu 22.5% $NaClO_3$ enthalten, und

Würfel von $NaClO_3$, die Spuren von $NaNO_3$ enthalten[2].

Hiervon kann $NaClO_3$ leicht auch für sich allein als dimorph erkannt werden, indem beim Verdunsten seines Lösungsmittels (Wasser) manchmal erst der labilen Modifikation angehörige Rhomboëder entstehen, deren Substanz, oft unter Erhaltung der Form, allmählich in die stabile reguläre Modifikation übergeht[2]; das salpetersaure Natron dagegen ist für sich allein nicht als regulär

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 534. 1889.

[2] E. Mallard, Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates u. s. w. Bull. min. 7, 351. 1884.

bekannt. Mit dem chlorsauren Natron ist bromsaures Natron isomorph und es kann wie dieses ausser in der stabilen regulären Modifikation auch in einer labilen rhomboëdrischen beobachtet werden[1]. Nun ist aber weiterhin salpetersaures Natron auch in einer rhombischen Modifikation bekannt und auch die beiden andern Salze (ebenso $NaNO_3 + NaBrO_3$) bilden, wenn sie aus ihrer gemischten Lösung krystallisiren, manchmal tafelige, gerade auslöschende Krystalle, die jedenfalls nicht der rhomboëdrischen Modifikation angehören, denn sie gehen späterhin in diese über; hierbei lagern sich die entstehenden Rhomboëder so, dass eine ihrer Schwingungsrichtungen (und zwar ein Hauptschnitt) parallel ist zu der Kante, nach der die ursprünglichen Krystalle gerade auslöschten, sie sind also ebenso orientirt wie Kalkspath gegen die Aragonitform (vergl. oben S. 170). Nach kurzer Zeit gehen die Rhomboëder unter Erhaltung ihrer Form in die reguläre Modifikation über, so dass man jetzt einfachbrechende Rhomboëder hat[2].

Diese drei Verbindungen bilden demnach eine ausgezeichnete isodimorphe Gruppe:

$NaNO_3$	$NaClO_3$	$NaBrO_3$
regulär	regulär-tetartoëdrisch	regulär-tetartoëdrisch
rhomboëdrisch	rhomboëdrisch	rhomboëdrisch
rhombisch	rhombisch	rhombisch.

Die neben einander stehenden Glieder sind isomorph, die unter einander stehenden dimorph; ihre Dimorphie ist zum Theil nur durch sorgfältige mikroskopische Beobachtungen während der Krystallisation zu erkennen. Wie hier durch Krystallisation aus Lösung, liesse sich in andern Fällen durch Krystallisation aus Schmelzfluss Isodimorphie nachweisen. So wäre z. B. durch Zusammenschmelzen von Kalisalpeter mit Ammoniaksalpeter zu untersuchen, ob dieser nicht wie jener auch in einer regulären und einer zweiten rhombischen Modifikation auftreten kann.

Sobald keine der Verbindungen mehr für sich allein als dimorph bekannt ist, lässt sich Isodimorphie nur dann noch nachweisen, wenn sich die einzelnen Verbindungen in nicht zu engen Grenzen mischen und die Mischkrystalle eine genaue Bestimmung ihres specifischen Gewichtes gestatten. Die Resultate müssten bei Isodimorphie in graphischer Darstellung so ausfallen, wie in Fig. 31, bei direkter Isomorphie aber so, wie in Fig. 30 angegeben.

Der bestimmte Nachweis einer Isodimorphie in solchen Fällen ist für Mineralien nur selten zu erbringen.

Ganz besonders schwierig aber wird die Entscheidung, ob Isodimorphie oder

---

[1] E. Mallard, Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates u. s. w. Bull. min. 7, 351. 1884.

[2] Nach unveröffentlichten Beobachtungen des Verfassers.

Isomorphie vorliegt dann, wenn die bekannten Endglieder sich in ihren Winkelwerthen so nahe stehen wie isomorphe Körper, aber sich durch ihren Symmetriegrad unterscheiden, indem sie entweder in verschiedenen Systemen, oder in demselben System, aber mit verschiedenem Symmetriegrad krystallisiren. Wer die Meinung theilt, dass nur isosymmetrische Körper isomorph sein können, muss natürlich in allen diesen Fällen Isodimorphie annehmen. Die betreffenden Körper sind dann nur kryptodimorph, ihre eine Modifikation kann nur in Mischkrystallen existiren, die vorwiegend aus der andern Substanz bestehen; in der Mischungsreihe befindet sich eine grössere Lücke. Eines der bekanntesten Beispiele bietet uns das schwefelsaure und selensaure Beryllium, $Be_4SO_4.4H_2O$ und $BeSeO_4.4H_2O$; das erste krystallisirt quadratisch, das andere rhombisch, beide sind in ihrer Form und ihrem Habitus durchaus ähnlich und bilden Mischkrystalle. Diese sind quadratisch, wenn auf 1 Atom Se mindestens 7·33 Atome S kommen, dagegen rhombisch, wenn sie auf 1 Atom Se höchstens 3·95 Atome S enthalten; dazwischen liegende Mischungen bilden sich nicht.

Um dies zu erklären, kann man sich vorstellen, dass in dem Raumgitter der einen Substanz ein Theil der Molekülschwerpunkte durch die andere Substanz besetzt sei; sie ordnet sich hier dem ganzen ein, wie eine isomorphe Substanz in die andere. Mit zunehmender Menge steigt der labile Gleichgewichtszustand und über eine gewisse Grenze hinaus kommen überhaupt Krystalle der einen quadratischen Form nicht mehr zu Stande, es besteht eine Lücke in der Mischungsreihe. Auf der andern Seite stehen Krystalle der andern rhombischen Form, die vorwiegend aus der zweiten, jetzt stabilen Substanz bestehen; in dem Raumgitter ist ein Theil der Molekülschwerpunkte nun durch die erste Substanz besetzt.

Bei dieser Auffassung ist es bis jetzt nur ein Streit um Worte, ob man hier Isomorphie oder Isodimorphie anzunehmen habe. Die Entscheidung, ob die eine oder andere Annahme richtig sei, kann nur durch exacte Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle gebracht werden, diese steht aber noch aus. —

Isodimorphe Mischung mit Doppelsalzbildung. Complicirter noch werden die Mischungserscheinungen, wenn mit Isodimorphie noch Doppelsalzbildung verbunden ist, ein Fall, der recht häufig vorkommt; wir haben dann (wenn wir die einfachen reinen Salze A und B nennen) dreierlei Arten von Krystallen zu unterscheiden, nämlich:

1) Mischkrystalle des Typus A.
2) Krystalle des Doppelsalzes.
3) Mischkrystalle des Typus B.

Das Doppelsalz fällt nach seinen physikalischen Eigenschaften immer ausserhalb der meist kleinen Mischungsreihen; sein specifisches Gewicht ist

meist höher, als es sein müsste, wenn die Verbindung kein Doppelsalz, sondern eine isomorphe Mischung wäre, und sein Schmelzpunkt steht in gar keiner Beziehung zu dem seiner Componenten (vergl. oben S. 69).

Beispiele hierfür haben wir wieder durch J. W. Retgers kennen gelernt und zur Erläuterung seien einige angeführt.

Kalium- und Silbernitrat krystallisiren beide rhombisch und wurden früher für isomorph gehalten, das specifische Gewicht des Kaliumsalzes ist 2·109, das des Silbersalzes 4·352. Die aus verschiedenen Lösungen entstehenden Krystalle gehören entweder dem einen oder dem andern Salz an und sind dann fast ganz rein, oder sie gehören einem monoklinen Doppelsalz beider an; sie sind demnach auf die drei folgenden Arten zurückzuführen:

1) Säulenförmige rhombische Krystalle, die aus fast ganz reinem KNO_3 bestehen, mit einer Spur von beigemischtem $AgNO_3$.

2) Das reine monokline Doppelsalz $KAgN_2O_6$, welches immer (wenn die Krystalle homogen sind) seine constante chemische Zusammensetzung und seine constanten physikalischen Eigenschaften besitzt; es schmilzt bei 125°, während KNO_3 bei 338° und $AgNO_3$ bei 198° schmilzt; sein specifisches Gewicht ist 3·219, während das specifische Gewicht einer isomorphen Mischung von derselben Zusammensetzung 3·116 sein müsste.

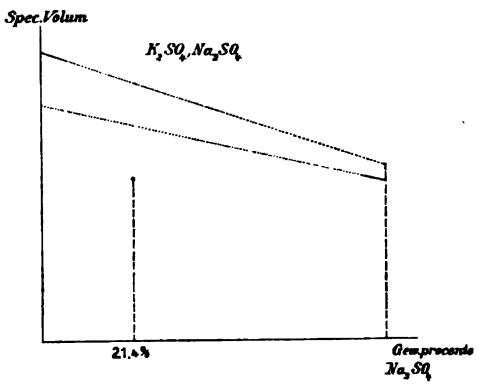


Fig. 32. Isodimorphie mit Doppelsalzbildung.

3) Tafelförmige rhombische Krystalle, die aus fast reinem $AgNO_3$ (mit einer Spur KNO_3) bestehen.

Wasserfreies Kalium- und Natriumsulfat krystallisiren beide gleichfalls rhombisch, und zwar das erstere ausgesprochen pseudohexagonal. Aus den Lösungen beider Salze scheidet sich jedes fast ganz rein ab, und ausserdem für sich allein oder gleichzeitig mit dem einen oder andern einfachen Salz das hexagonale Doppelsalz $3K_2SO_4.Na_2SO_4$.

Stellt man für solche Fälle die Resultate der Untersuchung (der Bestimmung des specifischen Gewichts u. s. w.) graphisch dar, so erhält man für die beiden einfachen Salze zwei sehr kurze gerade Linien und für das Doppelsalz einen isolirten Punkt, der nicht in die Fortsetzung der beiden Linien fällt. Ob die einfachen Salze isomorph seien oder nicht, die beiden geraden Linien also Stücke einer oder zweier Linien seien, lässt sich wegen der geringen Mischfähigkeit nicht entscheiden, aber gerade das letztere macht

direkte Isomorphie der einfachen Salze sehr unwahrscheinlich, und weist eher auf Isodimorphie hin. Graphisch liesse sich dies Verhältniss, so wie in Fig. 32 (siehe S. 208) geschehen, ausdrücken.

Schliesst man sich dieser, in neuester Zeit von Retgers vertretenen Anschauung an, nach der scharf unterschieden wird zwischen direkt isomorphen und isodimorphen Verbindungen, und nach der Isomorphie zwischen Doppelsalz und einem seiner Componenten, wenn auch oft grosse Formenähnlichkeit herrscht, als ausgeschlossen zu gelten hat, so sind viele der bisher aufgestellten Gruppen in kleinere Verbände aufzulösen; als Beispiel sei die Kalkspath- und Aragonitgruppe genannt.

Die rhomboëdrischen und rhombischen Carbonate, denen von manchen noch Natron- und Kalisalpeter zugerechnet werden, galten bisher für ausgezeichnete Beispiele isodimorpher Gruppen und man ordnete sie wie folgt:

	Rhomboëdrisch:		Dimorph:		Rhombisch:	
Isomorph	Kalkspath ———	———	$CaCO_3$	— — —	Aragonit	Isomorph
	Magnesit	$MgCO_3$		$BaCO_3$	Witherit	
	Eisenspath	$FeCO_3$		$SrCO_3$	Strontianit	
	Manganspath	$MnCO_3$		$PbCO_3$	Cerussit	
	Zinkspath	$ZnCO_3$				
	Natronsalpeter	$NaNO_3$				
	Kalisalpeter ———	———	KNO_3	———	Kalisalpeter	
			Dimorph			

Nach Retgers Anschauungen ist diese Gruppe nicht mehr zusammen zu halten; zunächst werden die Salpeter, weil ihre Zusammensetzung zu sehr von der der Carbonate abweicht, in eine besondere Gruppe verwiesen. Dann aber wird auch Kalkspath nicht als direkt isomorph mit den andern rhomboëdrischen Carbonaten betrachtet, weil er sich in seiner Form, dem Habitus seiner Krystalle, der in den Aetzfiguren sich offenbarenden Symmetrie, doch merklich von jenen unterscheidet, und weil $CaCO_3$ mit $MgCO_3$ (als Dolomit $CaMgC_2O_6$), mit $FeCO_3$ und $MnCO_3$ (als Ankerit, einer isomorphen Mischung von $CaMgC_2O_6$, $CaFeC_2O_6$ und $CaMnC_2O_6$) Doppelsalze bildet, ein Doppelsalz aber nach unseren sonstigen Erfahrungen niemals mit einem seiner Componenten isomorph ist. Dass Dolomit ein Doppelsalz, und keine isomorphe Mischung ist, dafür spricht, ausser seiner constanten chemischen Zusammensetzung, sein specifisches Gewicht von 2·872; wäre er eine isomorphe Mischung, so müsste sein specifisches Gewicht, aus dem der Componenten Kalkspath (2·712) und Magnesit (3·017) berechnet, gleich 2·843 sein.

Nachdem schon früher G. Tschermak[1], durch die abweichende Form der Aetzfiguren veranlasst, die Ansicht ausgesprochen hatte, dass von einer

[1] T. M. M. 4, 99—121. 1881.

vollständigen Isomorphie zwischen Kalkspath und den andern rhomboëdrischen Carbonaten keine Rede sein könnte, hat Retgers[1] die Beziehungen zwischen diesen Mineralien durch Ermittlung und Vergleichung ihres specifischen Gewichtes klar zu stellen versucht und ist zu folgender Gruppirung geführt worden:

Isodimorphe Gruppe.

Hexagonal (rhomboëdrisch)	Rhombisch	Monoklin. Doppelsalz
$CaCO_3$ Kalkspath	$CaCO_3$ Aragonit	$CaBaC_2O_6$ Barytocalcit
$BaCO_3$ } nur kryptodimorph	$BaCO_3$ Witherit	
$SrCO_3$ } nur kryptodimorph	$SrCO_3$ Strontianit	
$PbCO_3$ } nur kryptodimorph	$PbCO_3$ Cerussit	

Hexagonal (rhomboëdrisch)[2]		Hexagonal (rhomboëdrisch-tetartoëdrisch). Doppelsalze
$MgCO_3$ Magnesit		$CaMgC_2O_6$ Dolomit
$FeCO_3$ Eisenspath		$CaFeC_2O_6$ Ankerit
$MnCO_3$ Manganspath		$CaMnC_2O_6$
$ZnCO_3$ Zinkspath		

Wir sehen hier, dass in der einen Reihe $CaCO_3$ und $BaCO_3$, in der andern $CaCO_3$ und $MgCO_3$ je zu einem Doppelsalz, dem Barytocalcit und Dolomit zusammentreten; ausserdem aber bilden $CaCO_3$ und $BaCO_3$ isomorphe Mischkrystalle, die den Namen Alstonit bekommen haben. Wir hätten hier den ungewöhnlichen Fall, dass zwei Verbindungen sich direkt isomorph mischen, aber auch in einem bestimmten einfachen Molekularverhältniss zusammentreten; $CaCO_3$ und $MgCO_3$ mischen sich nur in sehr engen Grenzen und sind nicht direkt isomorph. Dasselbe möchte man hiernach auch für Aragonit und Witherit vermuthen; es ist möglich, dass beide nicht direkt isomorph sind und dass das $BaCO_3$ in Alstonit nicht identisch ist mit dem $BaCO_3$ im Witherit; ersteres könnte vielleicht ein anderes specifisches Gewicht und damit ein anderes Molekularvolumen haben als Witherit und sich darin dem Aragonit mehr als dieser nähern (vergl. S. 202). Es ist also immerhin möglich, dass zwischen $CaCO_3$ und $BaCO_3$ nicht Isomorphie mit Doppelsalzbildung, sondern Isodimorphie mit Doppelsalzbildung herrscht, ähnlich wie es für $CaCO_3$ und $MgCO_3$ angenommen wird. Eine Untersuchung, durch die diese Frage entschieden werden könnte, liegt noch nicht vor und es fehlen zur Zeit genaue Bestimmungen der specifischen Gewichte, aus denen man bestimmte Schlüsse ziehen könnte[3].

[1] N. Jb. 1889, I, 132—160.
[2] Wahrscheinlich auch rhomboëdrisch-tetartoëdrisch.
[3] Es ist sehr zu bedauern, dass A. Becker, der zuletzt Barytocalcit und Al-

Andere Forscher[1] neigen zu der Ansicht, dass auch in Alstonit keine isomorphe Mischung, sondern ein Doppelsalz vorläge; dann wäre dies Doppelsalz dimorph und von Isodimorphie wäre weiter keine Rede. Auf der andern Seite hält Retgers[2] es für möglich, das Barytocalcit so wenig wie Alstonit ein Doppelsalz sei; dann hätten wir Isodimorphie, wie in vielen andern Fällen, ohne Doppelsalzbildung.

Beispiele für Isodimorphie unter den Mineralien. Aus dem Vorstehenden ergiebt es sich, dass die Erkennung von Isodimorphie sogar für solche Substanzen unter Umständen schwierig sein kann, die leicht in klaren Krystallen erhalten und je nach Bedarf aus reinen oder aus verschiedenartig gemischten Lösungen zur Krystallisation gebracht werden können. Um sehr viel schwieriger wird der bestimmte Nachweis von Isodimorphie bei den Mineralien, da wir diese so nehmen müssen, wie sie die Natur uns bietet, nur selten ganz klar und homogen, fast nie chemisch rein, und doch oft nur in sehr engen Grenzen isomorphe Beimischung enthaltend. Die Methoden, durch die Isodimorphie mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, sind daher hier vielfach nicht anwendbar oder die Resultate sind wegen der oft inhomogenen Beschaffenheit nicht zu verwerthen; die isodimorphen Reihen, in die man verwandte Mineralien zu vereinigen pflegt, sind daher oft mehr oder weniger willkürlich zusammengestellt; man lässt sich leiten durch analoge Zusammensetzung und ähnliche Krystallform, während die entscheidenden Merkmale, die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle, nicht herangezogen werden können, da diese nicht bekannt sind. Auch die folgenden Beispiele sind von diesem Gesichtspunkt aus zu betrachten.

Offene Isodimorphie bieten uns die Sauerstoffverbindungen von Ti, Sn u. s. w.

Substanz:	Quadratisch:	Rhombisch:	Quadratisch:
TiO_2	Rutil	Brookit	Anatas
SnO_2	Zinnstein	als Kunstprodukt	als Kunstprodukt
SiO_2	—	Tridymit	—
$ZrO_2 . SiO_2$	Zirkon	—	—

Ob Zirkon, der als chemische Verbindung $ZrSiO_4$ oder auch als Doppelverbindung analog einem Doppelsalz aufgefasst werden kann, mit Rutil direkt isomorph sei, ist nicht zu entscheiden. Nimmt man direkte Isomorphie an, so wäre die Formel von Rutil und Zinnstein zu verdoppeln, andernfalls wäre seine Formähnlichkeit durch Morphotropie zu erklären.

Von isodimorphen Arsenverbindungen nennen wir:

---

stonit analysirt hat (Z. Kr. **12**, 222), nicht auch deren specifische Gewichte bestimmt hat; seine Arbeit hätte dann grössere Bedeutung, als sie so hat.

[1] Vergl. E. Mallard, Sur l'alstonite et la barytocalcit. Bull. min. **18**, 7. 1895. Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle. S. 294.

[2] Zeitschr. f. phys. Chemie **15**, 546. 1894.

Substanz	Regulär	Rhombisch
$CoAs_2$	Speiskobalt	Safflorit
$NiAs_2$	Chloanthit	Weissnickelkies

Eine ausgezeichnet isodimorphe Gruppe bilden die rhombischen und monoklinen Sulfate der Magnesiumgruppe mit 7 Molekülen Wasser, die zum Theil als Mineralien vorkommen und deren andere Glieder zum Theil Lecoq de Boisbaudran[1] aufgefunden hat:

Substanz	rhombisch	monoklin
$MgSO_4 . 7 H_2O$	Epsomit	Kunstprodukt
$ZnSO_4 . 7 H_2O$	Goslarit	"
$NiSO_4 . 7 H_2O$	Morenosit	"
$CoSO_4 . 7 H_2O$	Kunstprodukt	Bieberit
$FeSO_4 . 7 H_2O$	Tauriscit	Melanterit
$MnSO_4 . 7 H_2O$	Kunstprodukt	Mallardit

In diesen Beispielen haben die isomorphen Glieder immer gleich symmetrische Form. Liesse man Isomorphie auch für Krystalle verschiedener Systeme gelten, so könnte man noch folgende Reihe aufstellen:

Sb_2O_3	Senarmontit, regulär	Valentinit, rhombisch
As_2O_3	Arsenolith, regulär	Claudetit, monoklin

Häufiger noch als die offene, ist die versteckte Isodimorphie, wobei Substanzen nur insofern dimorph und mit andern isomorph erscheinen, als sie in geringer Menge in diese aufgenommen werden; für sich sind sie als dimorph nicht bekannt, sie sind nur kryptodimorph. Beispiele sind:

Substanz	regulär-tetraëdrisch	hexagonal
ZnS	Zinkblende	Wurtzit
MnS	Manganblende	in Erytrozinkit (Zn, Mn)S
CdS	in Zinkblende	Greenockit
NiS	in Eisennickelkies (Fe, Ni)S	Millerit
NiAs	—	Kupfernickel
NiSb	—	Antimonnickel
FeS[2]	in Zinkblende	in Wurtzit

MnS, CdS, NiS, FeS sind hier nur kryptodimorph.

In der oben mitgetheilten Kalkspath-Aragonitgruppe ist nur $CaCO_3$ für sich allein dimorph, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$ sind kryptodimorph, da ihre rhomboëdrische Modifikation nicht bekannt ist und nur als Beimischung in Kalkspath angenommen werden kann.

Recht häufig scheint auch unter den Mineralien versteckte Isodimorphie mit Doppelsalzbildung zu sein, wofür wir bereits in der Gruppe der Carbonate ein Beispiel kennen gelernt haben. Weitere Beispiele bieten die Pyroxengruppe, die Olivingruppe, vielleicht auch die Eisenbisulfidgruppe u. a., die Retgers[2] von diesem Gesichtspunkte aus in folgender Weise gliedert:

[1] Bull. soc. chim. [2] **8**, 6. 1867. Ann. chim. phys. [4] **18**, 260. 1869. Vergl. Arzruni, Physik. Chem. d. Kryst. S. 44 u. 45.

[2] Die Krystallform des reinen FeS ist wahrscheinlich hexagonal nach Beob-

Pyroxengruppe.

Rhombisch	Monoklin	Monoklin. Doppelsalze
$MgSiO_3$ Enstatit $(Mg, Fe)SiO_3$ Hypersthen $FeSiO_3$ unbekannt, mit einander isomorph	$CaSiO_3$ Wollastonit	$CaMgSi_2O_6$ Diopsid $CaFeSi_2O_6$ Hedenbergit mit einander isomorph

Das Mangansilicat $MnSiO_3$ krystallisirt als Rhodonit triklin, und wird deshalb, obwohl es in Form und Spaltbarkeit mit den rhombischen Pyroxenen nahe übereinstimmt, nicht als isomorph mit diesen betrachtet. Da es oft CaO (bis 7%) und FeO, also $CaSiO_3$ und $FeSiO_3$ beigemischt enthält, so wären diese Verbindungen wieder als kryptodimorph aufzufassen, und da $CaSiO_3$ auch in Enstatit enthalten ist (bis zu 2—3% CaO), so wäre $CaSiO_3$ mindestens kryptotrimorph; ausserdem ist $CaSiO_3$ auch noch für sich dimorph, indem es aus Schmelzmassen hexagonal krystallisirt. Ebenso ist die Verbindung $MgSiO_3$ als polymorph bekannt, indem sie als Anthophyllit gleichfalls rhombisch, aber mit der Spaltbarkeit des Amphibols, aus schnell gekühlten $MgSiO_3$-reichen Schmelzen monoklin oder triklin krystallisirt. $MgSiO_3$ ist aber auch in sehr geringen Mengen in Wollastonit und in dem hexagonalen Calciumsilicat enthalten, so dass diese Verbindung für sich allein oder als Beimischung in fünf verschiedenen Modifikationen auftreten könnte. Diese Beispiele zeigen zugleich, dass es doch nöthig ist, zwischen dimorph und kryptodimorph zu unterscheiden.

Olivingruppe.

Rhombisch		Rhombisch. Doppelsalze
Mg_2SiO_4 Forsterit $(Mg, Fe)_2SiO_4$ Olivin Fe_2SiO_4 Fayalit	Ca_2SiO_4 unbekannt	$CaMgSiO_4$, $Ca(Mg, Fe)SiO_4$ } Monticellit $Ca(Fe, Mn)SiO_4$, $Ca(Mn, Fe)SiO_4$, $Ca(Mn, Mg)SiO_4$ } Kunstprodukte

Da die Winkelwerthe der eisenreichen Mischkrystalle ausserhalb der Werthe der beiden reinen, einfachen Salze fallen (Seite 193) und sich auch die specifischen Gewichte der Mischkrystalle nicht proportional der Beimischung ändern, so hält C. Thaddéeff[1] es für wahrscheinlich, dass das Eisenoxydulsilicat in den Olivinen in einer andern, dichteren Modifikation auftrete, als im Fayalit. Die Verbindung Fe_2SiO_4 wäre dann krytodimorph.

achtungen von Weinschenk (Zeitschr. f. Kryst. 17, 499. 1890) an künstlichen Krystallen.

[1] Zeitschr. f. Kryst. 26, 68. 1896.

In den beiden letzten Gruppen ist es das Calciumsalz, das mit dem Magnesium-, Eisen- und Mangansalz zu Doppelsalzen zusammentritt; in der Mischungsreihe der Componenten befindet sich eine grosse Lücke und in der Mitte steht immer isolirt das Doppelsalz, wie bei den einer Untersuchung besser zugänglichen Salzen, KNO_3, $AgNO_3$; K_2SO_4, Na_2SO_4 und andern.

Die in dem Krystallhabitus, den Winkelwerthen und der Spaltbarkeit oft hervortretende Aehnlichkeit zwischen Doppelsalz und seinen Componenten, wie zwischen Kalkspath, Magnesit und Dolomit, Enstatit und Diopsid, Olivin und Monticellit fasst Retgers als Morphotropie auf. Die Frage, ob in einem speciellen Fall Verbindungen im Verhältniss von direkter oder versteckter Isomorphie oder Dimorphie und Isodimorphie stehen, wird, wenn zugleich so grosse Formähnlichkeit zwischen ihnen herrscht, sehr erschwert und ist nach unsern Erfahrungen kaum anders als durch Vergleichung ihrer physikalischen Eigenschaften zu entscheiden.

IV. Morphotropie.

Schon seit den Untersuchungen von Laurent, Nicklès, Pasteur, Hiortdahl und andern war es bekannt, dass viele, namentlich organische Verbindungen, die nach ihrer chemischen Zusammensetzung in einem gewissen Grade verwandt waren, sich auch krystallographisch nahe stehen, wenn auch nicht so, dass man sie geradezu als isomorph hätte bezeichnen können. Dagegen sprach bei aller Verwandtschaft doch ihre chemische und krystallographische Verschiedenheit. Man bezeichnete diese mindergradige Verwandtschaft als Hemisomorphismus (Laurent), oder als partielle Isomorphie (Hiortdahl), bis P. Groth[1] im Jahre 1870 den Begriff Morphotropie einführte, eine Bezeichnung, die seitdem, wenn auch in schwankender Bedeutung gebraucht, ziemlich allgemein angenommen wurde.

P. Groth leitet seine Untersuchung mit der Bemerkung ein, statt gleich krystallisirte Körper aufzusuchen, erwiese es sich vielmehr als vortheilhaft, die Verschiedenheiten der Krystallformen chemisch **verwandter** Körper zu studiren, d. h. die Frage bei der Aufsuchung gesetzlicher Relationen in folgender Weise zu stellen:

„Es sei die Krystallform einer chemischen Verbindung, von welcher sich zahlreiche Derivate ableiten, als gegebene Thatsache vorliegend — welche Aenderung erfährt diese gegebene Krystallform nun durch den Eintritt eines bestimmten, Wasserstoff substituirenden, Atoms oder einer Atomgruppe?"

[1] Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen. Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. Sitzung vom 28. April 1870. P. A. **141**, 31. Weitere Literatur siehe bei Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle.

Zur Untersuchung dienten P. Groth Benzolderivate, für die er die folgenden Axenverhältnisse aufstellen konnte:

Substanz		Krystallform	Axenverhältniss a : b : c
Benzol	C_6H_6	rhombisch	0·891 : 1 : 0·799
Phenol	$C_6H_5.OH$	„	unbekannt
Resorcin	$C_6H_4.(OH)_2$	„	0·910 : 1 : 0·540[1]
Mononitrophenol	$C_6H_4.OH.NO_2$	„	0·873 : 1 : (0·60?)
Dinitrophenol	$C_6H_3.OH.(NO_2)_2$	„	0·933 : 1 : 0·753
Trinitrophenol	$C_6H_2.OH.(NO_2)_3$	„	0·937 : 1 : 0·974
α-Chloranilin	$C_6H_4.Cl.NH_2$	„	0·804 : 1 : 0·935
Nitrochloranilin	$C_6H_3.NO_2.Cl.NH_2$	„	0·791 : 1 : 1·117

In allen diesen Beispielen wird durch den Ersatz von Wasserstoff durch OH, NO_2, oder NH_2 das Krystallsystem gar nicht, die Krystallform nur in einer Richtung wesentlich geändert, das Verhältniss a : b bleibt in den zusammengehörigen Gruppen nahezu dasselbe.

Eine weit energischere Wirkung übt die Substitution des Wasserstoffs in Benzol durch Chlor oder Brom, indem diese eine Aenderung des Krystallsystems in ein weniger symmetrisches nach sich zieht:

1) Das Benzol C_6H_6 leitet sich von einem rhombischen Prisma von $96^1/_2{}^0$ ab.

2) Das Dichlorbenzol $C_6H_4.Cl_2$ (und Dibrombenzol, welches damit isomorph ist) ist monoklin geworden; sein Prisma ist 98° 40′.

3) Das Tetrachlorbenzol $C_6H_2.Cl_4$ hat dasselbe System und ein Prisma von 96° 17′.

Das Dinitrophenol $C_6H_3.OH.(NO_2)_2$ ist rhombisch, wie wir oben sahen; eine prismatische Zone desselben hat die Winkel 106° 0′ und 74° 0′.

Tritt ein Atom Brom für Wasserstoff ein, so wird es als Dinitrobromphenol $C_6H_2.Br.OH.(NO_2)_2$ monoklin, mit einem Prisma von 106° 30′ und 73° 30′.

Die gewonnenen Resultate wurden von P. Groth dahin gedeutet, dass es Atome oder Atomgruppen gäbe, die durch ihre Substitution für Wasserstoff die Krystallform eines Körpers nur in gewisser Richtung[2] ändern, und es wurde von ihm „die gesetzmässige Aenderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituirenden, Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe“ mit dem Namen Morphotropie belegt. Die Verbindungen Mono-, Di- und Trinitrophenol würden eine „morphotrope Reihe“ bilden und man würde von der „morphotropen Kraft“ eines Elementes

[1] Multiplicirt man c = 0·540 mit $^3/_2$, so bekommt man c = 0·81, als fast denselben Werth wie für c des Benzols.

[2] Genauer: in einer Richtung auffallend stärker ändern als in andern, denn thatsächlich erscheinen die Formen, wie die oben mitgetheilten Zahlen beweisen, in allen Richtungen geändert, in einer nur besonders stark.

oder einer Atomgruppe in Bezug auf eine Verbindung zu sprechen haben. Der Betrag der morphotropen Kraftäusserung würde von folgenden Faktoren abhängen:

1) Von den specifischen morphotropen Eigenschaften des substituirenden Atoms oder der Atomgruppe.

2) Von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht.

3) Von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung.

4) Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den andern des Moleküls.

Den Faktoren 2—4 kommt wohl unzweifelhaft eine gewisse Bedeutung zu, der erste Faktor dagegen scheint insofern gegenstandslos zu sein, als von einer specifischen morphotropen Eigenschaft eines substituirenden Atoms oder einer Atomgruppe nicht wohl die Rede sein kann, vielmehr dasselbe Element oder Radikal bald beträchtliche, bald nur geringe Formänderungen hervorruft. Während z. B. in den oben mitgetheilten Beispielen die Halogene eine stärkere Aenderung der Krystallform bewirken als die Hydroxylgruppe, führen sie in andern Verbindungen keine grössere Aenderung als die Hydroxylgruppe herbei; so ist sowohl Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3C.OH$ als auch Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3CBr$ hexagonal-rhomboëdrisch, während Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$, von dem beide durch Eintritt von OH oder Br abgeleitet werden können, rhombisch ist [1].

Elemente oder Radikale, die bei der Substitution an derselben Stelle in dem Molekül einer bestimmten Verbindung so ähnliche morphotrope Wirkung ausüben, dass dabei isomorphe Körper entstehen, nennt Hintze [2] isomorphotrop. Ein Beispiel dafür ist das oben genannte Dichlorbenzol und Dibrombenzol.

Seit dem Erscheinen der Groth'schen Abhandlung hat der Begriff Morphotropie mancherlei Veränderung erfahren müssen, weil er von Anfang an zu eng gefasst war und deshalb im ursprünglichen Sinn nur auf vereinzelte Fälle Anwendung finden konnte. Namentlich fehlten Angaben darüber, um wieviel die Aenderung in der einen Richtung stärker sein solle als in der andern, wo Isomorphie aufhören und Morphotropie beginnen solle, und wie das Gesetz lautet, nach dem die „gesetzmässige Aenderung" der Krystallformen eintritt. Mit dem Bestreben aber, den Begriff zu erweitern, verfiel man zugleich in den Fehler, ihn zu verwischen und statt Klarheit schafften manche nur Verwirrung. Arzruni [3] hat daher von seinem Standpunkt aus nicht so ganz Unrecht, wenn er von Morphotropie wie von einer Art Rumpelkammer redet, in die vorläufig

[1] C. Hintze, Z. Kr. **9**, 551. 1884.
[2] Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**, 177, 1874.
[3] Physikal. Chemie der Krystalle. S. 283 u. 264.

alles, was zu der wohl charakterisirten Isomorphie nicht passt, und möge es auch das heterogenste Zeug sein, aus Mangel einer genügend scharfen Charakterisirung untergebracht werden müsse, und wenn er klagt, „dass gegenwärtig durch den Wust des Materiales nicht einmal ein Anzeichen eines klaren und abgerundeten Bildes durchschimmert“. Um die Verwirrung noch zu vermehren, wirft er auch die triklinen Kalknatronfeldspathe, die man in der Isomorphie gut und sicher untergebracht glaubte, in die Rumpelkammer der Morphotropie und betrachtet ihre Mischkrystalle als morphotrope Mischungen. Schuld an dieser Verwirrung mag der Namen morphotrop sein; indem man den ursprünglichen Begriff erweiterte, übertrug man auch bald den Namen morphotrop von dem Stoff, der als gestaltändernd erkannt war, auf die Verbindung, deren Gestalt, im Vergleich zu einer andern geändert war. Krystalle, an denen man Morphotropie glaubt nachgewiesen zu haben, nennt man morphotrop, obwohl weder die Krystalle noch ihre Verbindungen, sondern nur ein Bestandtheil der Verbindung morphotrop, gestaltändernd ist; morphotrope Körper werden isomorphen gegenüber gestellt und wie von isomorphen Mischungen redet man auch von morphotropen Mischungen. In diesem pars pro toto liegt die Hauptquelle der Verwirrung. Will man diese Quelle verstopfen, dann muss man die Gestaltänderung, die den Eintritt anderer Atome oder Atomgruppen in eine Verbindung begleitet und durch die morphotrope Kraft dieser erzeugt wird, unterscheiden von der geänderten Gestalt und diese mit einem andern Namen als morphotrop belegen. Da die geänderten Gestalten krystallographisch noch Beziehungen erkennen lassen müssen (andernfalls fehlte ihnen jede Verwandtschaft und sie gehörten nicht hierher) und die Verbindungen von einer gemeinsamen Muttersubstanz abgeleitet werden können (oder, um mit Retgers zu reden, einen gemeinsamen Molekularkern besitzen), sie also immer mehr oder weniger ähnliche Körper darstellen, so könnte man sie *symmorph*[1] nennen und ihre Verwandtschaft als *Symmorphie* bezeichnen.

Morphotropie nennen wir nun jede Aenderung, die, im Vergleich zu der Form einer gegebenen Verbindung, die ähnlichen Formen solcher Verbindungen aufweisen, welche sich durch Substitution in dem Molekül, durch Polymerisation oder Addition von jener ableiten lassen.

[1] Mit demselben Ausdruck hat W. Muthmann (Z. Kr. **19**, 365) solche Substanzen bezeichnet, „welche, obwohl sie keine Aehnlichkeit in der Krystallform aufweisen, dennoch Mischkrystalle zu bilden im Stande sind“; die Bezeichnung in diesem Sinne dürfte aber wenig angebracht sein, denn symmorph, das „ähnlich gestaltet“ bedeutet, kann doch nicht gut für Krystallformen, die keine Aehnlichkeit aufweisen, gebraucht werden. Auch sind die Körper, auf die Muthmann jene Bezeichnung anwendet, noch nicht genügend untersucht; es ist möglich, dass hier Isodimorphie vorliegt, wie in andern von O. Lehmann untersuchten Fällen; andernfalls könnten sie vielleicht als feste Lösungen (vergl. S. 100) betrachtet werden.

Diejenigen Verbindungen, die nach Form und Zusammensetzung am nächsten mit einander verwandt sind, haben die Eigenschaft, Mischkrystalle zu bilden, in denen die physikalischen Eigenschaften Funktionen der chemischen Zusammensetzung sind; wir nennen diese Verbindungen isomorph.

Die andern Verbindungen, die nach Form und Zusammensetzung entfernter verwandt sind, haben eben deswegen diese Eigenschaft nicht mehr; wir nennen sie symmorph; die Aehnlichkeit in der Form tritt in dem Habitus, den Krystallwinkeln, auch in der Spaltbarkeit hervor, nicht aber nothwendig in gleichem Symmetriegrad oder gleichem System; in ihrer Zusammensetzung können sie sich unterscheiden durch den Gehalt an andern Molekülgruppen, speciell durch den Gehalt an Wasser, durch den Gehalt an verschiedenen, chemisch nur entfernt verwandten Elementen, oder dadurch, dass die eine Verbindung ein Doppelsalz, die andere ein einfaches Salz ist.

Eine scharfe Grenze zwischen beiden Gruppen zu ziehen ist nicht möglich, weil, wenn Mischkrystalle nur in engen Grenzen bekannt sind, die zur sicheren Erkennung der Isomorphie nöthigen Bestimmungen nicht ausgeführt werden können.

„Wie ein biologischer Forscher bei den oft bedeutenden Aenderungen einer organischen Formenreihe, durch die successiven Entwicklungsstadien das Wesentliche festhaltend, von dem einen Stadium zum anderen vorschreitet, so muss gewissermaassen auch der Krystallograph beim Verfolgen der morphotropischen Beziehungen verfahren; es wird auch hier nöthig, die wesentlichen Züge der Familiengleichheit, das typologisch mehr oder weniger Persistente, zu fixiren. Man wird dann selbst bei äusserst abweichenden Endgliedern von ungleicher, aber auf die eine oder die andere Weise verwandter Zusammensetzung, oft genug durch vermittelnde Zwischenglieder den so zu sagen genetischen Zusammenhang nachweisen können; es versteht sich aber von selbst, dass nur wirklich vorhandene Formen zum Vergleiche herangezogen werden können[1].“ Die am nächsten verwandten Glieder einer Familie sind isomorph, die entfernter verwandten nennen wir symmorph.

Als Beispiele für Morphotropie, die nicht mit Isomorphie verbunden ist, liessen sich etwa folgende Verbindungen nennen:

I. Oxyde und Sulfide[2]:

Sb_2O_3,	Valentinit,	rhombisch	$3a : b : 3c =$	$1{\cdot}1741 : 1 : 1{\cdot}0100$
Sb_2S_3,	Antimonglanz,	„	$a : b : c =$	$0{\cdot}9926 : 1 : 1{\cdot}0179$
Bi_2O_3,		„	$a : b : c =$	$0{\cdot}8165 : 1 : 1{\cdot}0640$
Bi_2S_3,	Wismuthglanz,	„	$a : b : c =$	$0{\cdot}9680 : 1 : 0{\cdot}9850$
As_2O_3,	Claudetit,	monoklin	$3a : b : 3c =$	$1{\cdot}2120 : 1 : 1{\cdot}0335$
			$\beta =$	$87^\circ 2' 56''$
As_2S_3,	Auripigment,	rhombisch	$a : b : c =$	$0{\cdot}9240 : 1 : 1{\cdot}0524$
			$\beta =$	90°

[1] W. C. Brögger, Z. Kr. **16**, 14.
[2] Nach F. Rinne, Z. g. G. 1890. S. 62—73.

Alle fünf Mineralien[1] besitzen recht vollkommene Spaltbarkeit nach einem Pinakoïd (der Längsfläche) und haben fast gleich lange c-Axen; die Schwefelverbindungen gelten für einander isomorph, die Sauerstoffverbindungen sind schon entfernter mit einander verwandt, denn Sb_2O_3 ist als Valentinit rhombisch, As_2O_3 als Claudetit monoklin, beide sind aber in Habitus und Spaltbarkeit so ähnlich, dass sie, ehe Claudetit als monoklin erkannt war, für isomorph galten. Die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sind mit einander nicht isomorph, sondern nur symmmorph.

ZnO,	Zinkit,	hexagonal hemimorph,	$a : \frac{1}{2}c$	$= 1 : 0{\cdot}8109$
ZnS,	Wurtzit,	„ „	$a : c$	$= 1 : 0{\cdot}8002$
CdS,	Greenockit,	„ „	$a : c$	$= 1 : 0{\cdot}8109$

Diese drei Mineralien haben die hemimorphe Ausbildung gemein und nahezu gleiche c-Axen; ZnS und CdS gelten als isomorph, ZnO wäre damit symmorph.

Die Hydroxyde Diaspor, Goethit und Manganit sind chemisch nahe verwandt, und gehören alle dem gleichen System an, haben die gleiche Spaltbarkeit und den gleichen prismatischen Habitus, sind aber in ihren Dimensionen recht erheblich von einander verschieden. Es ist für:

Diaspor	$H_2Al_2O_4$	$a : b : c = 0{\cdot}9372 : 1 : 0{\cdot}6039$
Goethit	$H_2Fe_2O_4$	$a : b : c = 0{\cdot}9185 : 1 : 0{\cdot}6068$
Manganit	$H_2Mn_2O_4$	$a : b : c = 0{\cdot}8441 : 1 : 0{\cdot}5448$

Der spitze Winkel des Vertikalprismas ist für Diaspor $= 86^0\,17\frac{1}{4}'$, Goethit $85^0\,8'$, Manganit $80^0\,20'$. Wegen dieser Abweichung, meint z. B. G. Tschermak[2], könnte Manganit nicht mehr als isomorph mit den andern betrachtet werden, P. Groth[3] dagegen hält sie für isomorph. Da an Substanzen, die nach den physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle als isomorph zu bestimmen waren, Abweichungen bis über 4 Grad vorkommen (H_2KPO_4 und $H_2(NH_4)PO_4$, vergl. S. 196 und 183), so könnte wohl auch Manganit mit jenen isomorph sein, aus Mangel an Mischungen aber lässt es sich nicht beweisen und so kann er mit dem gleichen Recht als symmorph betrachtet werden.

Hydrargillit,	$Al(OH)_3$,	monoklin	$a : b : c = 1{\cdot}7089 : 1 : 1{\cdot}9184$	$\beta = 94^0\,31'$
Sassolin,	$B(OH)_3$	triklin	$a : b : c = 1{\cdot}7329 : 1 : 1{\cdot}8456$	$\beta = 104^0\,25'$
			$\alpha = 92^0\,30'$	$\gamma = 89^0\,49'$

Diese beiden Verbindungen würden als symmorph zu bezeichnen sein.

II. Chloride. Unter den Chloriden wären nach den Anschauungen von Retgers nur symmorph, nicht isomorph:

KCl,	Sylvin,	regulär, gyroëdrisch
NaCl,	Steinsalz,	regulär, vollflächig.

[1] Bi_2O_3 ist nur in künstlichen Krystallen bekannt, über Spaltbarkeit bei diesen wird nichts mitgetheilt.

[2] Mineralogie. 3. Auflage. S. 405.

[3] Tabellarische Uebersicht der Mineralien. 3. Aufl. S. 43.

Beide haben verschiedenen Symmetriegrad, bilden keine Mischkrystalle, haben noch gleiche Spaltbarkeit, aber keine gleichen Gleitflächen (bei Steinsalz haben die Dodekaëderflächen, bei Sylvin Flächen eines 48flächers Gleitflächencharakter).

III. Carbonate. Kalkspath $CaCO_3$ und Magnesit $MgCO_3$ sind mit einander und mit ihrem Doppelsalz, dem Dolomit $(CaMg)C_2O_6$, nicht isomorph, sondern nur symmorph (vergl. S. 209).

IV. Sulfate. Das rhombische, pseudohexagonale Kaliumsulfat K_2SO_4 ist symmorph, aber nicht isomorph dem hexagonalen Doppelsalz $3K_2SO_4.Na_2SO_4$; die Formen beider sehen sich zum Verwechseln ähnlich, indem die Krystalle des rhombischen Kaliumsulfats einen Prismawinkel von 120° 24′ haben und durch Zwillingsbildung noch mehr hexagonale Symmetrie nachahmen und der Habitus bei beiden pyramidal ist.

V. Silicate. Der rhombische Enstatit $MgSiO_3$ ist mit dem monoklinen Doppelsalz Diopsid $CaMgSi_2O_6$ nicht isomorph, wohl aber symmorph, beide stehen sich in Spaltbarkeit und Winkelwerthen nahe:

Enstatit,	$MgSiO_3$,	rhombisch	a : b : c = 1·0308 : 1 : 0·5885	
			Winkel des Spaltungsprismas = 88° 16′	
Diopsid,	$CaMgSi_2O_6$	monoklin	a : b : c = 1·0522 : 1 : 0·5917	β = 90° 22′
			Winkel des Spaltungsprismas = 87° 10′	

Dasselbe gilt für Forsterit Mg_2SiO_4 und das Doppelsalz Monticellit $CaMgSiO_4$, die beide rhombisch, aber nicht isomorph sind:

Forsterit,	Mg_2SiO_4	a : b : c = 0·4337 : 1 : 0·5757
Monticellit,	$CaMgSiO_4$	a : b : c = 0·4648 : 1 : 0·5857

Alle Grade von Verwandtschaft kommen in der grossen Glimmer-Chloritgruppe vor. Die dazu gehörenden Mineralien haben den gleichen hexagonalen, tafeligen Habitus, sind aber alle monoklin; alle besitzen eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach einer Richtung und verwachsen nach gleichen Zwillingsgesetzen. Alle Glimmer einerseits und alle Chlorite andererseits lassen sich auf dieselbe Grundform zurückführen, haben also je dasselbe Axenverhältniss, und die Axenverhältnisse beider zeigen je nach der Aufstellung grössere oder geringere Aehnlichkeit; nach Groth's Tabellarischer Uebersicht ist für:

Glimmer (Biotit)	a : b : c = 0·5777 : 1 : 3·2755	β = 90° 0′
Chlorit (Klinochlor)	a : b : c = 0·5774 : 1 : 3·1272	β = 103° 56′

Wählt man dagegen die Grundform so, dass die Chloritformen auf ein nahezu rechtwinkeliges Axensystem bezogen werden, so hat man für:

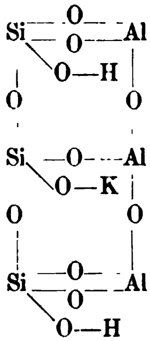
Glimmer (Biotit)	a : b : c = 0·5774 : 1 : 1·6452	β = 90° 0′	Kokscharow
Chlorit (Klinochlor)	a : b : c = 0·5774 : 1 : 2·2771	β = 90° 20′	Tschermak

Die Axen c verhalten sich hier annähernd wie 3 : 4.

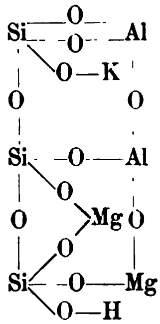
Um nun auch die chemische Verwandtschaft zu überblicken, bedienen wir uns statt der empirischen lieber anschaulicher Formeln und haben dann für:

I. Glimmergruppe:

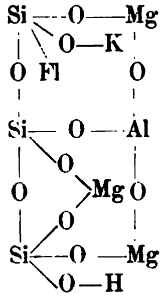
Muscovit.



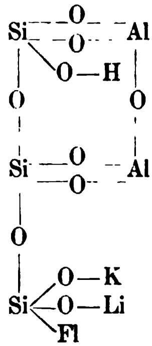
Biotit.



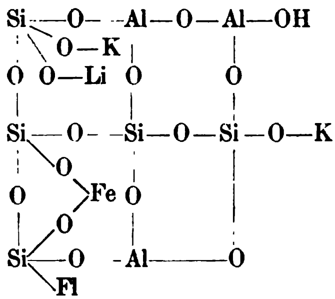
Phlogopit.



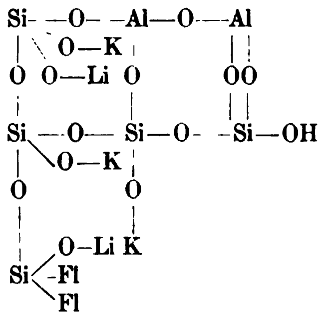
Lepidolith.



Zinnwaldit.

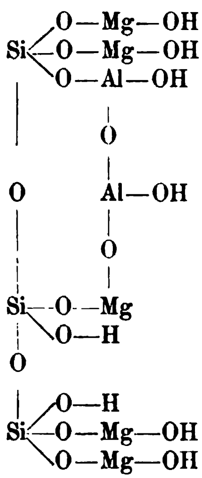


Kryophyllit.

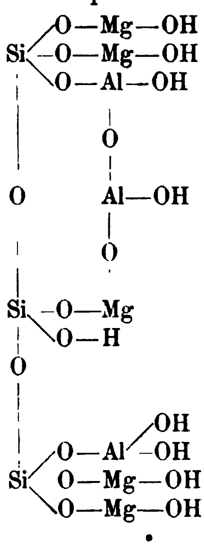


II. Chloritgruppe:

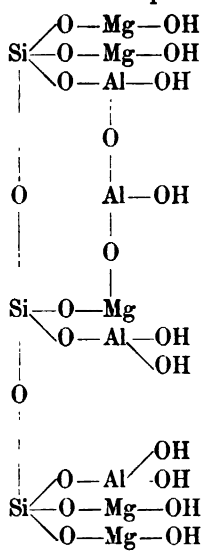
Klinochlor.



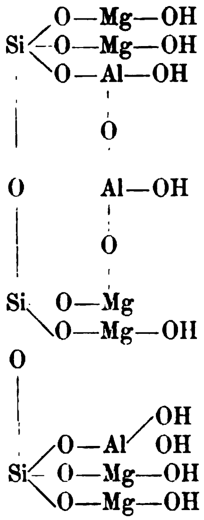
Ripidolith.



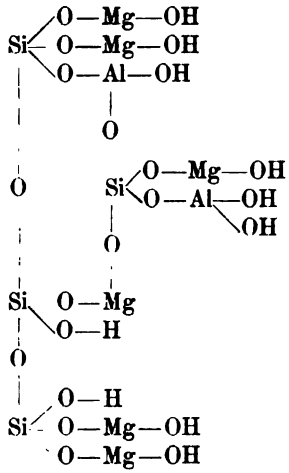
Korundophilit.



Leuchtenbergit.



Pennin.



Von jeder Familie haben wir nur einen Repräsentanten genannt; sie umfasst aber immer mehrere, chemisch sich sehr nahe stehende, echt isomorphe Verbindungen. Das Magnesium im Biotit kann durch Eisen, ebenso Aluminium durch Eisen, Kalium in dem grossen Molekül durch Natrium, OH durch Fluor ersetzt werden u. s. w. Dasselbe gilt für die andern Familien und die so zu einer Familie gehörenden Glieder sind am nächsten mit einander verwandt und isomorph.

Entfernter ist die Verwandtschaft zwischen den Familien je einer Gruppe. Biotit und Phlogopit lassen sich von Muscovit ableiten, wenn man erst das eine, dann noch das andere Aluminiumatom durch Magnesium ersetzt und zugleich die frei gewordenen Valenzen gesättigt denkt. Lepidolith ist mit Biotit am nächsten verwandt, er unterscheidet sich von ihm wesentlich dadurch, dass nicht zweiwerthige, sondern einwerthige Elemente eingetreten sind. Zwischen diesen Familien herrscht unverkennbare Aehnlichkeit, aber ob sie noch als isomorph zu betrachten seien, darüber kann man in Zweifel sein, da doch der Unterschied in ihrer chemischen Zusammensetzung recht beträchtlich ist; immerhin ist noch eine gewisse Analogie vorhanden und Mischbarkeit sicher möglich. Entfernter stehen zu diesen vier Familien die beiden andern mit einem grösseren Molekül.

In ähnlichem Grade sind die Glieder der Chloritgruppe mit einander verwandt. Ripidolith und Korundophilit kann man von Klinochlor ableiten, wenn man erst das eine, dann das andere durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom durch die Gruppe $Al(OH)_2$ ersetzt denkt; in Leuchtenbergit ist nur das eine

Wasserstoffatom durch $Al(OH)_2$, das andere durch Mg(OH) ersetzt. Die grosse Familienähnlichkeit fällt auch hier wieder auf den ersten Blick auf. Entfernter wieder steht zu diesen vier Familien der Pennin, dessen Formel von der des Klinochlor dadurch abgeleitet werden kann, dass das eine Aluminiumatom in Klinochlor, das Säurerolle spielt, durch Silicium ersetzt wird, an das Mg(OH) und $Al(OH)_2$ treten.

Noch entfernter verwandt als die Familien je einer Gruppe unter einander sind die Familien der einen mit denen der andern Gruppe. Als typologisch persistente Merkmale der Krystalle können wir den ähnlichen Habitus und die gleichartige Spaltbarkeit nennen, als abweichende Merkmale z. B. die elastische Biegsamkeit der Glimmer und die gemeine Biegsamkeit der Chlorite, den Unterschied in der Form bez. der Länge der Axe c und dergl. anführen. Auch aus den anschaulichen Formeln lassen sich noch gewisse Aehnlichkeiten erkennen, die Aehnlichkeit geht aber nicht so weit, dass man ein Chloritmineral ungezwungen durch Substitution von einem Glimmermineral ableiten könnte. Vielleicht ist dies eben in der entfernten Verwandtschaft begründet, vielleicht liegt es auch nur an dem Bild, das wir uns von der Zusammensetzung gemacht haben.

Aus diesen Beispielen sehen wir, wie sich mit der chemischen Zusammensetzung die Verwandtschaftsgrade ändern; es sind fast alle Grade von Morphotropie hier vertreten. Der geringste Grad von Morphotropie und die nächste Verwandtschaft ist charakterisirt durch Isomorphie der betreffenden Körper; bei stärkerer Morphotropie, und demgemäss entfernterer Verwandtschaft, kann man in Zweifel sein, ob die Verbindungen noch isomorph seien, und schliesslich kommen Körper, die zwar noch eine gewisse Familienähnlichkeit erkennen lassen, aber doch sicher nicht mehr als isomorph bezeichnet werden können; sie sind nur symmorph. Morphotropie in unserem Sinn ist demnach eine weit verbreitete Erscheinung und der Isomorphismus und Symmorphismus können als Specialfälle von Morphotropie aufgefasst werden.

Isotypie. Die Körper, an deren Formen Morphotropie wahrzunehmen ist, sind somit immer noch, wenn auch manchmal nur entfernt, mit einander chemisch verwandt. Es zeigt sich aber, dass auch zwischen einfachen Verbindungen, die nur das Metall gemein haben, Formenähnlichkeit herrscht. Die Thatsache an sich ist schon lange bekannt und neuerdings hat F. Rinne[1] viele solcher Fälle zusammengestellt; es zeigt sich dabei, dass sich die Krystallformen der Metalle bei ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen wiederfinden und sehr nahe Uebereinstimmungen in den Winkeln und in der äusseren Erscheinung der Krystalle herrschen, so dass die Mannigfaltigkeit der Formen unter den Metallen und ihren genannten Verbindungen auf wenige Typen der Metalle zurückgeführt werden können. F. Rinne nennt diese Erscheinung, dass gewisse Typen der Krystallformen in beliebigen Abtheilungen des chemischen Mineralsystems wiederkehren,

---

[1] N. Jb. 1894, I. S. 1—55. Zeitschr. f. phys. Chemie **14**, 522—534. 1894; **16**, 529—545.

Isotypie. J. W. Retgers[1] erblickt in der gleichen Erscheinung eine Art Gesetz, die Regel der krystallo-chemischen Einfachheit, nach der chemisch einfache Körper, solche, die weniger als vier Atome enthalten, auch „einfach" krystallisiren, d. h. vorzugsweise im regulären und hexagonalen System; die Aehnlichkeit in der Form und den Winkelwerthen, auf die hin Rinne die verschiedenen Typen unterscheidet, betrachtet Retgers mehr als zufällig.

Eine weitere besondere Bezeichnung hat man für solche Körper eingeführt, die sich in ihrer Formenausbildung und den Winkelwerthen ähnlich sind, zwischen denen aber weiter gar keine chemische Verwandtschaft nachzuweisen ist; man nennt solche Körper *isogon*, die Erscheinung wohl auch Isogonismus. Beispiele dafür sind Kalkspath und Rothgültigerz, Augit und Borax, wohl auch Kalkspath und Natronsalpeter, Aragonit und Kalisalpeter und andere. Das einzige, was je zwei dieser isogonen Körper in chemischer Hinsicht gemein haben, ist, dass die Summe der Werthigkeiten in ihnen die gleiche ist, z. B.

Kalkspath	$\overset{II}{Ca}\overset{IV}{C}\overset{VI}{O_3}$
Rothgültigerz	$\overset{III}{Ag_3}\overset{III}{As}\overset{VI}{S_3}$
Natronsalpeter	$\overset{I}{Na}\overset{V}{N}\overset{VI}{O_3}$

Die Formenähnlichkeit dieser Körper wird durch die Annahme zu erklären sein, dass ihre Krystallstruktur die gleiche ist; ob dies lediglich durch einen Zufall komme, oder ob auch hierin ein bestimmtes Gesetz liege, und welche Rolle die Werthigkeit hierbei spiele, lässt sich zur Zeit nicht sagen.

V. Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung, Krystallform und optischem Drehungsvermögen.

Eine besondere Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform besteht bei den Verbindungen, die in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes drehen, indem diese Verbindungen nur in solchen Abtheilungen der Krystallsysteme krystallisiren, die weder eine Symmetrieebene, noch ein Symmetriecentrum haben und deren Formen enantiomorph sind, d. h. sich wie Bild zum Spiegelbild verhalten, nicht aber durch Drehung zur Deckung gebracht werden können. Dieser Zusammenhang ist bis jetzt nur für Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen und bei diesen von Pasteur[2] entdeckt worden.

Nachdem man in neuerer Zeit unter Führung von von Le Bel, van't Hoff und Wislicenus dazu übergegangen ist, die chemischen Moleküle als Körper im Raume zu betrachten, haben unsere hypothetischen Anschauungen über die chemische Struktur der Verbindungen eine Erweiterung erfahren, durch die für manche bis dahin unerklärte Erscheinungen eine anschauliche Erklärung möglich wurde. Speciell für die Kohlenstoffverbindungen, welche in Lösung die Polarisationsebene zu drehen vermögen, haben Le Bel und van't Hoff nachgewiesen, dass sie ein „asymmetrisches" Kohlenstoffatom enthalten, d. h. ein solches, dessen vier Valenzen mit vier verschiedenen Atomen

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 1—34. 1894; **15**, 579—587; **16**, 654—658. 1895.

[2] Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen (1860). In Ostwald's Klassiker der exacten Naturwissenschaften Nr. 28.

oder Radikalen verbunden sind. Ein derartiges abgesättigtes Kohlenstoffatom, oder das Molekül, in dem es enthalten ist, besitzt weder eine Symmetrieebene, noch ein Symmetriecentrum, noch eine Symmetrieaxe. Stellt man sich vor, dass die vier Valenzen in den Ecken eines Tetraëders wirksam seien, so können sich die andern Atome oder Radikale in zweierlei Weise anordnen, so dass das eine Tetraëder mit dem andern nicht zur Deckung gebracht werden kann, ihm aber spiegelbildlich gleich, also enantiomorph ist. Wie die Krystalle sind also auch die Moleküle enantiomorph und zwei Lösungen, von denen die eine nur Moleküle der einen Art, die andere nur solche der andern Art enthalten, unterscheiden sich dadurch, dass sie das Licht in entgegengesetztem Sinne drehen; wenn die eine nach links dreht, so dreht die andere nach rechts und umgekehrt, während eine Lösung, die von beiden Arten gleiche Mengen enthält, nicht mehr dreht.

Die entgegengesetzt drehenden Lösungen unterscheiden sich nur durch den Sinn der Drehung, in ihrem chemischen Verhalten sind sie gleich; sie werden deswegen wohl auch als *optisch isomer* bezeichnet. Die aus den beiden Lösungen sich bildenden Krystalle sind gleichfalls chemisch gleich, aber krystallographisch verschieden. Die Verschiedenheit tritt entweder schon durch die Vertheilung der Flächen hervor, die Krystallformen sind dann durch diese als enantiomorph zu erkennen und als linke und rechte zu unterscheiden, oder sie lässt sich erst durch genauere Untersuchung, namentlich durch die Aetzfiguren, nachweisen. Hieraus wird man ohne weiteres zu der Annahme geführt, dass auch die enantiomorphen Krystalle optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen aus enantiomorphen Molekülen bestehen, die wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Eine optisch aktive Kohlenstoffverbindung, für die die Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms nicht anzunehmen wäre, ist bis jetzt nicht bekannt.

Somit sind für eine bestimmte, allerdings nur kleine Gruppe von Krystallen, bestimmte Beziehungen zwischen ihrer Form und chemischen Zusammensetzung erkannt worden in dem Sinne, dass die Verbindungen, deren Moleküle wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, nur in solchen Abtheilungen der Krystallsysteme krystallisiren, die weder eine Symmetrieebene, noch ein Symmetriecentrum haben und deren Formen enantiomorph sind[1]. Die Symmetrie der Krystallform ist so gewissermaassen ein Abbild von der Symmetrie des Moleküls und die Formeln der Stereochemie geben uns zugleich eine Vorstellung von der Symmetrie der Krystalle.

Ob es möglich sein wird, ganz allgemein in der stereochemischen Formel einer Verbindung die Symmetrie ihrer Krystallform zum Ausdruck zu bringen,

---

[1] Vergl. F. Becke, T. M. M. **10**, 467. 1889 und **12**, 256. 1891.

lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Dahingehende Versuche von Schrauf, Scharizer, Fock, Wiick und andern können nicht als gelungen bezeichnet werden. Beachtenswerth dagegen sind die Betrachtungen von F. Becke[1], in denen er zeigt, wie aus der Anordnung der Moleküle im Raum die Hemiëdrie von Kalkspath und Magnesit einerseits, und die Tetartoëdrie von Dolomit und Ankerit andererseits eine befriedigende Erklärung finden kann. Auf dem Wege, den dieser ausgezeichnete Forscher eingeschlagen hat, lässt sich vielleicht am ersten das Ziel erreichen, die Symmetrie einer Form in der stereochemischen Formel der Verbindung zum Ausdruck zu bringen. Die Bausteine, aus denen die Krystalle aufgebaut sind, dürfen alsdann nicht mehr als wesenlose Punkte betrachtet werden, wie es in den Theorien über die Krystallstruktur noch geschieht, sondern müssen als Körper betrachtet werden, in denen mit der Richtung die Eigenschaften sich ändern und die in Rücksicht auf diese eine höhere oder geringere Symmetrie besitzen. So werden wir durch diese Betrachtungen zu derselben Anschauung geführt, zu der O. Lehmann durch ganz andere Beobachtungen und Ueberlegungen geführt wurde, dass nämlich die chemischen Moleküle selbst anisotrop sind (S. 117).

[1] Ueber Dolomit und Magnesit und über die Ursache der Tetartoëdrie des ersteren. T. M. M. **11**, 224—259. 1890.

Fünfter Theil.

Die Nachbildung der Mineralien[1].

I. Allgemeines über Zweck und Methoden der Nachbildung.

Einen Theil der in der Natur als Mineralien vorkommenden Elemente und chemischen Verbindungen kann man im Laboratorium darstellen. Wenn diese Kunstprodukte dieselbe Krystallform und dieselben physikalischen Eigenschaften haben wie die entsprechenden natürlichen Mineralien, so pflegt man sie in Gegensatz zu diesen als „künstliche Mineralien", das Verfahren als „künstliche Darstellung" zu bezeichnen. Wir wollen sie lieber nachgemachte Mineralien und das Verfahren Nachbildung nennen.

Zweck. Mit der Nachbildung der Mineralien verfolgt man hauptsächlich wissenschaftliche Zwecke. Praktischen neben wissenschaftlichen Werth, von den Metallen abgesehen, hat nur die Nachbildung von Edelsteinen, bis jetzt die von Rubin und Türkis. Vielfach handelt es sich nur darum, vollkommen reine, krystallisirte Verbindungen darzustellen, die ihre Zusammensetzung genau zu ermitteln und hierdurch festzustellen gestatten, welche Bestandtheile im entsprechenden Mineral fremd und unwesentlich sind. Die Mineralien enthalten oft Einschlüsse, die wegen ihrer geringen Grösse nicht zu entfernen, oder vielleicht wegen Undurchsichtigkeit des Minerals gar nicht zu entdecken sind; die Analyse ergiebt dann Resultate, die oft unter einander abweichen und die Zusammensetzung des Minerals nicht sicher erkennen lassen, so dass über die

[1] Literatur: Hausmann, Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde. 1850 und 1859. — A. Gurlt, Uebersicht der pyrogeneten künstlichen Mineralien. Freiburg 1857. — K. C. von Leonhard, Hüttenerzeugnisse und andere auf künstlichem Wege gebildete Mineralien als Stützpunkte geologischer Hypothesen. Stuttgart 1858. — C. W. C. Fuchs, Die künstlich dargestellten Mineralien. Haarlem 1872. — F. Fouqué et Michel Livy, Synthèse des minéraux et des roches. Paris 1882. — L. Bourgeois, Reproduction artificielle des minéraux, in Encyclopédie chimique, tome II. Paris 1884. — St. Meunier, Les méthodes de synthèse en minéralogie. Paris 1891. — C. Dölter, Allgemeine chemische Mineralogie. Leipzig 1890. — Derselbe, Neuere Arbeiten über Mineralsynthese. Graz 1890. — H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. 3. Aufl. Stuttgart 1892. — J. H. L. Vogt, Beiträge zur Kenntniss der Gesetze der Mineralbildung in Schmelzmassen und in den neovulkanischen Ergussgesteinen. Erstes Heft. Kristiania 1892. — F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie. I. S. 437—453. 1893.

Formel und die Stellung des Minerals im System Unsicherheit herrscht. Die Zweifel werden beseitigt, sobald es gelingt, das Mineral nachzumachen und in ihm die Verbindung rein darzustellen.

Sehr viele Mineralien enthalten isomorphe Beimischung; die Deutung der Analyse macht keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man die isomorph gemischten Substanzen auch im reinen Zustand kennt. Oft aber kennt man nur die eine Verbindung als Mineral, die andere nicht. Um die Gesetze der Isomorphie zu ergründen, muss man aber auch deren Form und Eigenschaften kennen; es gilt daher, die Darstellung solcher Verbindungen zu versuchen. In andern Fällen wird man durch die in weiten Grenzen schwankenden Resultate der Analysen eines Minerals zu der Annahme geführt, das Mineral sei eine isomorphe Mischung von Verbindungen, die man für sich allein nicht kennt. Wenn es gelänge, diese angenommenen Verbindungen rein darzustellen, und an ihren Krystallen Formenähnlichkeit nachzuweisen, so wäre jene Annahme bestätigt.

Häufig sind die analysirten Mineralien nicht mehr frisch, von manchen ist überhaupt frische Substanz nicht zu beschaffen. Gelingt es, sie nachzumachen, so lässt sich entscheiden, wie viel auf Rechnung der Verwitterung zu setzen ist. So ergeben die Analysen wasserhaltiger Mineralien oft einen Wassergehalt, der in der Formel nicht durch eine einfache ganze Zahl ausgedrückt werden kann, sondern zwischen zwei Werthen liegt, es fragt sich, hat das Mineral Wasser verloren, oder hat es solches aufgenommen? Die Wasserbestimmung am nachgemachten Mineral beantwortet die Frage.

Die Nachbildung von Mineralien wird fernerhin dann von besonderer Wichtigkeit, wenn Fragen über ihre Constitution beantwortet werden sollen; da wir über die Constitution der Mineralien bis jetzt nur sehr wenig wissen, kann es sich natürlich nur um die einfachsten Fragen handeln, z. B. darum, ob gewisse Bestandtheile eines Minerals wesentlich sind oder nicht, ob eine Mineralverbindung als Salz aufzufassen ist, oder etwa als Oxyd oder Sulfid. Wenn es in einem solchen Fall gelingt, durch eine einfache Reaktion, deren Verlauf klar zu erkennen ist, aus Verbindungen, deren Constitution man kennt, eine neue Verbindung darzustellen, so wird man gewisse Schlüsse auf die Constitution der letzteren ziehen können.

Ein Hauptzweck, der durch die Nachbildung der Mineralien erreicht werden soll, ist, ihre Bildungsweise in der Natur zu erklären und die Vorstellungen, die wir uns über die Entstehung von Mineralien gemacht haben, zu prüfen. Wie wir sehen werden, können viele Mineralien in der Natur auf verschiedene Weise entstehen; ebenso kann man viele Mineralien auf verschiedene Weise nachmachen. Ein Mineral für sich giebt daher über seine Entstehungsweise noch keinen Aufschluss; ehe man hierüber auch nur eine

Vermuthung äussern kann, muss man wissen, wie und wo das Mineral in der Natur vorkommt und von welchen Mineralien es begleitet wird. Auf Grund seines Vorkommens in der Natur können wir uns wohl eine Ansicht über seine Entstehung bilden; wenn diese Ansicht nicht durch eine analoge, unter ähnlichen Umständen in der Natur sich vollziehende und der Beobachtung zugängliche Bildungsweise ihre Bestätigung findet, muss sie durch das Experiment unterstützt werden; man hat das Mineral nachzumachen und eine solche Darstellungsweise zu wählen, die der von uns vermutheten natürlichen Bildungsweise möglichst nahe kommt.

Die Methoden, die bei der Nachbildung der Mineralien eingeschlagen werden, richten sich nach dem Zweck, den man verfolgt. Handelt es sich nur darum, eine Verbindung überhaupt darzustellen, und will man nur die feste Substanz weiter benutzen, so ist jede Methode recht, die diese Substanz mit den gewünschten Eigenschaften liefert. Will man z. B. Edelsteine, etwa Rubin, nachmachen, so wählt man unter den vielen bekannten Darstellungsweisen diejenige aus, die die grössten, klarsten und am schönsten gefärbten Krystalle giebt; soll aus dem nachgemachten Mineral die richtige Zusammensetzung der Verbindung ermittelt werden, so wird man die Methode wählen, welche die Verbindung im reinsten Zustand liefert. Will man Fragen über Isomorphie und dergleichen entscheiden, so giebt man der Methode den Vorzug, die die besten Krystalle zu liefern verspricht. Soll endlich die Entstehung der Mineralien in der Natur zu erklären versucht werden, so muss man die Vorgänge, die nach unserer Annahme zur Bildung dieser Mineralien geführt haben, möglichst nachzuahmen versuchen. So darf man nur solche Verbindungen als Reagentien anwenden, die auch in der Erde wirklich vorkommen, und unter diesen hat man in einem bestimmten Fall diejenigen auszuwählen, die nach dem Vorkommen des Minerals und nach der Natur der begleitenden Mineralien zu Entstehung des betreffenden Minerals beigetragen haben, oder wenigstens nach unserer Erfahrung und Annahme sehr wohl hätten beitragen können. Ferner müssen die Bedingungen, unter denen die Reagentien auf einander einwirken, möglichst solche sein, die auch in der Natur, soweit wir dies wissen, geherrscht haben.

Gelingt es so, unter Berücksichtigung seines Vorkommens in der Natur ein Mineral nachzumachen, so findet die Annahme, durch die wir seine Entstehung zu erklären versucht hatten, eine Bestätigung. Niemals aber darf man hierbei vergessen, dass dasselbe Mineral auf verschiedene Weise sich bilden kann, und darf daher die für einen Fall gewonnene Erkenntniss nicht für die allein richtige halten und glauben, das Mineral sei nun immer in der Erde auf diese eine Weise entstanden. So verschiedenartig das geologische Vorkommen, so verschiedenartig kann auch die Entstehung eines Minerals sein.

Wir wollen in diesem Abschnitt die verschiedenen Wege kennen lernen, auf denen die Nachbildung von Mineralien gelungen ist. Natürlich kann es nicht unsere Aufgabe sein, eine Zusammenstellung sämmtlicher nachgemachter Mineralien und ihrer Darstellungsweise zu geben, sondern wir wollen nur solche aufzählen, welche aus irgend einem der oben genannten Gründe für uns von Interesse scheinen, namentlich aber solche, die uns über die Bildung der Mineralien in der Natur aufzuklären vermögen. Eine für die Zeit recht vollständige Zusammenstellung aller gelungenen Nachbildungen findet sich in dem Werke von Fouqué und Michel Lévy, dem viele der folgenden Angaben entnommen sind.[1]

II. Nachbildung von Mineralien durch Sublimation oder unter Mitwirkung von freien Gasen und Dämpfen.

Einfache Sublimation. Die Substanz der leicht flüchtigen Mineralien kann durch Sublimation meist ohne besondere Schwierigkeit krystallisirt erhalten werden; man hat nur nöthig, die Substanz in einem Tiegel, einer Glasröhre oder auf einem Objektträger bis zum Beginn der Verdampfung, eventuell unter Luftabschluss zu erwärmen; die Dämpfe schlagen sich an dem kälteren Theile der Röhre, des Tiegeldeckels oder eines Deckgläschen nieder. Schwefel, Arsen, Realgar, Auripigment, Zinnober, Antimonglanz und Bleiglanz, arsenige Säure, die beiden dem Senarmontit und Valentinit entsprechenden Modifikationen von Antimonoxyd, Salmiak, Calomel, Kochsalz und andere können auf diese Weise krystallisirt erhalten werden und bilden sich zum Theil häufig als Sublimationsprodukte bei Hüttenprocessen. In der Natur spielt die Bildungsweise durch einfache Sublimation keine grosse Rolle.

Bei der ausserordentlich hohen Temperatur, wie sie in elektrischen Oefen erreicht werden kann, sind sogar viele, nach den gewöhnlichen Begriffen unschmelzbare Stoffe sublimirbar, so Zirkon, Quarz (vergl. oben S. 53), Topas und andere. Das auf elektrischem Wege aus Quarzpulver und Kohle dargestellte Siliciumcarbid SiC spaltet sich da, wo die Temperatur am höchsten ist, in Silicium, das gasförmig entweicht, und Kohlenstoff, der als Graphit zurückbleibt[2]. Hiernach ist es immerhin möglich, dass auch in der Erdkruste Graphit indirekt aus Gasen gebildet wird und es ist nicht nöthig anzunehmen, aller Graphit sei organischen Ursprungs.

Durch Zersetzung von Acetylen im elektrischen Bogen unter Atmosphärendruck erhielt G. Rousseau neben Graphit auch kleine schwarze Körnchen

[1] Die Angaben, die diesem Werk und dem von Fuchs entnommen sind, sind nicht mit einem besonderen Hinweis versehen.

[2] O. Mühlhäuser, Die Karbide des Siliciums. Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 111. 1894.

von den Eigenschaften des Diamant[1], wenn die Temperatur über 2000° und unter 3000° betrug.

Durch Wasserdampf lässt sich, wie bekannt, Borsäure verflüchtigen; dasselbe scheint auch mit Kieselsäure der Fall zu sein. Als Jeffreys in einen Ofen, worin Thonwaaren gebrannt wurden, Wasserdampf leitete, wurden bedeutende Mengen von Kieselsäure verflüchtigt, von denen sich ein Theil an der Mündung des Schornsteins in Gestalt eines zarten Schnees wieder ablagerte[2].

Nachbildung durch Wechselwirkung von verschiedenartigen Gasen oder Dämpfen ist in sehr vielen Fällen gelungen. Flüchtiger Salmiak bildet sich aus Ammoniak und Salzsäuredampf; Antimonoxyd in regulären und rhombischen Krystallen, dem Senarmontit und Valentinit entsprechend, wenn Antimon bei Zutritt von Sauerstoff bis zum Schmelzen und Verdampfen erhitzt wird. Schwefel bildet sich, wenn Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zusammentreffen:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise entstehen schwer flüchtige oder nicht flüchtige Schwefelverbindungen, wenn Schwefelwasserstoff mit Dämpfen von Metallchloriden zusammentrifft. Durocher hat auf diese Weise Kupferglanz, Zinkblende, Bleiglanz, Zinnober, Antimonglanz, Schwefelkies und andere einfache Schwefelverbindungen, aber auch complicirtere wie Rothgültigerz und Fahlerz nachgemacht, indem er bei Rothgluth Schwefelwasserstoff und die Dämpfe der Metallchloride durch Porzellan- oder andere Röhren hindurchstreichen liess, oder über die zur Rothgluth erhitzten Metallchloride Schwefelwasserstoff leitete. So bildet sich z. B. Bleiglanz nach dem Schema:

$$PbCl_2 + H_2S = PbS + 2HCl$$

oder Rothgültigerz aus Chlorsilber, Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff:

$$6AgCl + 2SbCl_3 + 6H_2S = 3Ag_2S \cdot Sb_2S_3 + 12HCl.$$

R. Lorenz[3] hat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinkdämpfe Wurtzit, auf Cadmiumdämpfe Greenockit dargestellt.

Wie aus Schwefelwasserstoff und Chloriden Sulfide, so lassen sich aus Wasserdampf und Chloriden Oxyde darstellen.

Nicht flüchtigen Eisenglanz hat zuerst Gay-Lussac dargestellt, indem er bei hoher Temperatur Dampf von Eisenchlorid mit Wasserdampf vereinigte; durch Wechselzersetzung bildete sich nach dem Schema

$$Fe_2Cl_6 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl$$

---

[1] C. r. **117**, 164. 1893.

[2] Aus Graham-Otto (Michaelis), Ausführl. Lehrbuch der anorgan. Chemie. 5. Aufl. II. S. 961.

[3] B. B. 1891, I. 1507.

krystallisirtes Eisenoxyd und Salzsäure. Dämpfe von Chlormagnesium zersetzen sich mit Wasserdampf und geben durchsichtige Krystalle von Periklas (MgO). In den Chamotteziegeln der Sulfatöfen von der Sodafabrik Schönebeck haben sich neben Krystallen von Eisenglanz auch solche von Pseudobrookit[1], Fe_2TiO_5, gefunden, die wahrscheinlich durch eine Wechselzersetzung von $FeCl_3$ und $TiCl_4$ mit Wasserdampf entstanden sind nach der Gleichung:

$$TiCl_4 + 2\,FeCl_3 + 5\,H_2O = Fe_2TiO_5 + 10\,HCl.$$

Daubrée hat Zinnstein, Rutil und Brookit nachgemacht, indem er bei hoher Temperatur Wasserdampf auf die Dämpfe der Chloride oder Fluoride von Zinn und Titan einwirken liess. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$SnCl_4 + 2\,H_2O = SnO_2 + 4\,HCl.$$

Wegen der auftretenden Säure werden die Versuche zweckmässiger mit den Chloriden statt mit den Fluoriden angestellt. Gute Krystalle von Anatas erhielt Hautefeuille[2] durch die Wechselwirkung von Wasserdämpfen und Titanfluorid bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Cadmiums nicht überstieg. Aus Dämpfen von Aluminiumfluorid, Zinkoxyd und Borsäure erhielten H. Sainte-Claire Deville und Caron Zinkspinell, aus solchen von Eisenfluorid und Borsäure Magneteisen u. s. w.

Eisenspath hat Durocher nachgemacht, indem er bei Rothgluth in einem Flintenlauf Dämpfe von Ammoniumcarbonat und Eisenchlorür auf einander wirken liess.

In dem Mauerwerk eines Idrianer Ofens hat Seyfriedsberger[3] schwefelsaures Quecksilber gefunden, das sich aus Quecksilberdämpfen und schwefliger Säure bei Gegenwart von Luft und Wasserdampf gebildet hatte.

Versuche und Beobachtungen, wie die hier genannten, haben grosse Wichtigkeit, da sie uns zeigen, dass auch nichtflüchtige Mineralverbindungen aus gasförmigen Substanzen abgeschieden werden können. Die Bildung mancher Mineralien findet hierdurch eine befriedigende Erklärung.

Durch Einwirkung von Gasen auf geschmolzene Massen hat man bis jetzt nur wenig Mineralien nachgemacht. So bildet sich nach A. Gorgeu[4] Hausmannit in Krystallen bis 0·5 mm, wenn geschmolzenes Chlormangan einige Stunden lang einer oxydirenden, mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre ausgesetzt wird.

Die durch Einwirkung gasförmiger Substanzen auf Lösungen erzielten Nachbildungen werden später an einer andern Stelle besprochen.

Einwirkung von Gasen oder Dämpfen auf feste Körper. Bei der

[1] B. Doss, Zeitschr. f. Kryst. **20**, 583.
[2] C. r. **62**, 148. 1864.
[3] Z. Kr. **17**, 441. 1890.
[4] C. r. **96**, 1144. 1883. Bull. min. **6**, 136. 1883.

Einwirkung von gasförmigen Stoffen auf feste Körper vereinigt sich entweder ein Bestandtheil des Gases direkt mit einem Theil des festen Körpes zu einer neuen und beständigen Verbindung, oder das Gas befördert nur die Bildung des neuen Körpers, ohne selbst in diesen einzutreten. Dann entstehen meist vorübergehend unbeständige Verbindungen, die bald wieder zerfallen, indem eine andere, beständige Verbindung daraus hervorgeht, und das Gas wieder regenerirt wird. Derartige Stoffe, welche die Bildung von Mineralien befördern, ohne selbst Bestandtheil davon zu werden, nennt man nach dem Vorgang von Elie de Beaumont und H. Sainte-Claire Deville, welch letzterer die wichtige Rolle, die sie bei der Bildung und Nachbildung vieler Mineralien spielen, zuerst klar erkannte, „*agents minéralisateurs*". Es sind besonders flüchtige Fluor-, Chlor- und Borverbindungen, die als Mineralbildner auftreten.

Wenn diese flüchtigen Verbindungen im Verlaufe des Processes wieder regenerirt werden, so genügen minimale Mengen, um erhebliche Massen eines festen Stoffes in einen andern umzuwandeln. Einige Beispiele für die Mitwirkung von agents minéralisateurs werden wir unter den folgenden antreffen.

Einwirkung von Schwefeldampf oder Schwefelverbindungen. Dumas hat Silberglanz dadurch nachgemacht, dass er Schwefeldampf über rothglühendes Silber leitete; dieselbe Verbindung hat Margottet durch verzögerte Reaktion sogar in messbaren Krystallen bekommen, indem er statt e nes Stromes von Schwefeldampf nur geringe Mengen davon mit einem Strome von indifferenten Stickstoff über das dunkelroth glühende Silber leitete. Sidot hat durch Erhitzen von Zinkoxyd in Schwefeldampf Wurtzit, durch Ueberleiten von Schwefeldampf über glühendes Bleisilicat Bleiglanz erhalten. R. Lorenz[1] hat auf dieselbe Weise aus rothglühendem Eisen und Schwefelwasserstoff Troilit (FeS), C. Dölter[2] aus Eisenchlorür und Schwefelwasserstoff Magnetkies ($Fe_{11}S_{12}$) dargestellt. Cl. Winkler[3] hat gefunden, dass sich Schwefelkies bildet, wenn, wie dies bei der Schwefelregeneration aus Sodarückständen geschieht, Wasserdampf mit Schwefelwasserstoff gemengt durch ein gusseisernes Rohr getrieben wird. Es hatten sich hierbei bis zu einem Centimeter dicke Schwefelkiesincrustationen gebildet.

C. Dölter[4] hat Kupferkies dadurch nachgemacht, dass er auf eine Mischung von $2\,CuO + Fe_2O_3$, welche in einer Glasröhre schwach erhitzt wurde, Schwefelwasserstoffgas kurze Zeit einwirken liess. Auf diese Weise erhielt er aus einem Gemenge von CuO, Cu_2O und Fe_2O_3 bei einer Temperatur von $100 - 200^0$ Buntkupfererz; aus Kupferoxyd allein bei einer Temperatur

---

[1] B. B. 1891, I. 1506.
[2] T. M. M. **7**, 535. 1886.
[3] Zeitschr. f. angew. Chemie 1893. S. 445.
[4] Z. Kr. **11**, 35. 1886.

von ca. 200° Covellin (CuS), dagegen Kupferglanz (Cu_2S) bei einer Temperatur von 250—400°.

Bei andern Processen, die durch Schwefelwasserstoff zur Bildung von Sulfiden führen, ist Schwefelwasserstoff nicht als ursprüngliches Reagens vorhanden, sondern er entsteht nur vorübergehend; die Bildung der Verbindung wird durch andere Gase oder Dämpfe, die als Mineralbildner wirken, eingeleitet. So haben H. Sainte-Claire Deville und Troost Schwefelzink in der Form des hexagonalen Wurtzit erhalten, indem sie über amorphes Schwefelzink bei Rothgluth einen Strom von Wasserstoff leiteten. Wahrscheinlich reducirt der Wasserstoff zuerst einen Theil des Schwefelzinks unter Bildung von Zink und Schwefelwasserstoff; aus beiden entsteht dann das krystallisirte Schwefelzink.

In ähnlicher Weise können Sulfide durch Destillation von Oxyden mit Salmiak und Schwefel dargestellt werden. Wöhler[1] hat zuerst diesen Versuch angestellt und Schwefelkies nachgemacht, indem er ein Gemenge von Schwefel, Salmiak und Eisenoxyd in einem Glaskolben so lange erhitzte, bis der Salmiak vollständig sublimirt war. In dem Rückstand befanden sich kleine Kryställchen von Schwefelkies. E. Weinschenk hat später[2] diesen Versuch wiederholt und durch Analyse der Kryställchen bewiesen, dass es Schwefelkies ist. Aus demselben Gemenge erhält man durch stärkeres Erhitzen Magneteisen, und da, wo Luft zutreten kann, Eisenglanz. Wurde das Eisenoxyd durch Bleioxyd ersetzt, so liess sich auf dieselbe Weise Bleiglanz darstellen. Ebenso erhielt R. Lorenz[3] Schwefelkies und Zinksulfid, indem er die gefällten amorphen Sulfide ohne Schwefel mit Salmiak stark erhitzte; es hatten sich hierbei am Tiegeldeckel Krystalle der Sulfide angesetzt. Bei diesen Processen wirkt Salmiak als Mineralbildner; er wird in der Hitze zu Ammoniak (NH_3) und Chlorwasserstoff (HCl) dissociirt, Chlorwasserstoff setzt sich mit dem Metalloxyd zu Metallchlorid und Wasserdampf um. Aus dem flüchtigen Metallchlorid entsteht durch Schwefeldampf (oder vorübergehend gebildeten Schwefelwasserstoff) das Sulfid oder durch den Wasserdampf ein Oxyd.

Einwirkung von Wasserdampf. Lässt man statt des Schwefelwasserstoffs Wasserdampf, also statt der Schwefelverbindung die Sauerstoffverbindung auf Chloride oder Metalle bei hoher Temperatur einwirken, so bekommt man die entsprechenden Oxyde; Krystalle von Zinkoxyd aus Zink oder Zinkchlorür und Wasserdampf, Eisenglanz aus Eisen und Wasserdampf, Valentinit aus aus Antimon und Wasserdampf, MgO, NiO aus ihren Chloriden und Wasserdampf. Stanislaus Meunier hat einen Spinell dargestellt durch Einwirkung von

[1] Ann. Chem. Pharm. 17, 260. 1836.
[2] Z. Kr. 17, 487. 1890.
[3] B. B. 1891, I. 1501.

Wasserdampf auf Aluminiumchlorid und Magnesium. In Destillations-Thongefässen, in denen Zinkoxyd mit Kohle Wochen lang auf 1300° erhitzt wurde, hatte sich Zinkspinell und Tridymit gebildet[1], wie anzunehmen unter Mitwirkung von Wasserdampf.

Anders dagegen wirkt Wasserdampf auf Verbindungen ein, die ein schwer oxydirbares Metall enthalten; es entsteht dann nicht das Oxyd, sondern das Metall wird isolirt. Besondere Versuche in dieser Richtung sind mit Silberglanz angestellt worden. Bischof hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass Schwefelsilber bei hoher Temperatur durch Wasserdampf reducirt wird, und Moesta[2] hat gezeigt, dass schon bei 100° unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure die Reduction erfolgt; die Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$4\,Ag_2S + 4\,H_2O = 8\,Ag + H_2SO_4 + 3\,H_2S.$$

Wird Schwefelsilber, mit Chlornatrium gemengt, auf dieselbe Weise mit Wasserdampf behandelt, so bildet sich Chlorsilber, ebenso aus einem Gemenge von Schwefelsilber mit Jodkalium Jodsilber; die Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$5\,Ag_2S + 2\,KJ + 4\,H_2O = 2\,AgJ + 4\,H_2S + K_2SO_4 + 8\,Ag.$$

Die Bildung von Jod- oder Chlorsilber wird also von der Ausscheidung einer grösseren Menge gediegenen Silbers begleitet. Setzt man bei den Versuchen zu dem Schwefelsilber fein gepulverten Schwefelkies, so wird die Bildung von Chlor-, Brom- oder Jodsilber noch beschleunigt.

Reducirend wie Wasserdampf wirken ferner Grubengas und andere Kohlenwasserstoffe; Oxyde, wie die von Kupfer, Wismuth und andere, werden zu Metall reducirt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff oder von Chloriden. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder von Chloriden auf amorphe Oxyde können diese zur Krystallisation gebracht werden; wahrscheinlich verläuft der Process so, dass aus den Oxyden und dem Chlorwasserstoff Chloride und Wasser gebildet und die ersteren durch den Wasserdampf wieder in Oxyde umgewandelt werden. So konnte H. Sainte-Claire Deville Zinnstein und Rutil nachmachen, indem er über die amorphen glühenden Oxyde Chlorwasserstoff leitete; hierbei ist unzweifelhaft erst Zinnchlorid und Titanchlorid entstanden und aus ihnen sind durch den gleichzeitig entstandenen Wasserdampf die krystallisirten Oxyde in der Form von Zinnstein und Rutil hervorgegangen. In gleicher Weise entsteht aus amorphem Eisenoxyd durch Chlorwasserstoff Eisenchlorid, das mit dem gleichzeitig entstehenden Wasserdampf zu Eisenoxyd sich umsetzt

---

[1] H. Schulze und A. Stelzner, N. Jb. 1881, I. S. 120.

[2] Ueber das Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers in der Natur. S. 40. Habilit.-Schrift, Marburg 1869.

und als Eisenglanz krystallisirt; ebenso bildet sich aus Magnesia und Chlorwasserstoff Periklas[1] u. s. w.

Diese Bildungsweise ist der aus Dämpfen ganz analog, hier werden die Dämpfe im Apparat erzeugt, dort werden sie eingeleitet.

Als Beispiele für nach dieser Methode dargestellte Salze nennen wir den wolframsauren Kalk, das wolframsaure Eisen und den Perowskit und Apatit. Die erste Verbindung in der Krystallform des Scheelit hat Debray dargestellt, indem er bei Rothgluth einen Strom von Chlorwasserstoff über gepulverten wolframsauren Kalk und gebrannten Kalk streichen liess. Die andere, welche dem natürlichen manganhaltigen Wolframit entspricht, erhielt er in gleicher Weise aus einem Gemenge von Wolframsäure und Eisenoxyd.

Hautefeuille erhielt Krystalle mit allen Eigenschaften des Perowskit, als er über ein Gemenge von Titansäure, Kieselsäure und Chlorcalcium bei Rothgluth einen langsamen Strom feuchter Luft oder Kohlensäure nebst Salzsäuredämpfen leitete.

Debray[2] hat Apatit dadurch nachgebildet, dass er Salzsäuredämpfe über rothglühenden phosphorsauren Kalk streichen liess.

Durch Einwirkung flüchtiger Chloride auf glühende Oxyde hat Daubrée[3] viele Oxyde und andere Verbindungen dargestellt. Indem er z. B. Chlorzinkdämpfe über glühenden Aetzkalk leitete, erhielt er Krystalle von Zinkoxyd, in derselben Weise aus $MgCl_2$ Periklas, aus $FeCl_3$ Eisenglanz, aus $SnCl_4$ Zinnstein, aus $SiCl_4$ Quarz, aus $TiCl_4$ Rutil und bei niederer Temperatur Brookit, aus $AlCl_3$ und $MgCl_2$ Spinell, aus $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ Gahnit, aus Chlorphosphor und Aetzkalk Apatit. Daubrée glaubte auf demselben Weg, durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf die entsprechenden Basen auch viele Silicate, wie Olivin, Wollastonit, Diopsid, Feldspath, Vesuvian, Granat, Turmalin und andere dargestellt zu haben, jedoch hat später H. Sainte-Claire Deville[4] nachgewiesen, dass er sich hierin geirrt hatte. Dass indessen aus Dämpfen auch Silicate sich bilden können, geht aus den Versuchen von St. Meunier[5] hervor, der Enstatit oder monoklinen Diopsid erhielt, als er die Dämpfe von Siliciumchlorid, Magnesium und Wasser auf einander einwirken liess. Derselbe giebt an, aus Wasser-, Siliciumchlorid- und Aluminiumdämpfen Thonerdesilicat, aus denselben Dämpfen bei Gegenwart von Kali Leucit, aus den Dämpfen von Aluminiumchlorid und Wasser Korund, aus denselben mit Magnesiumdämpfen Spinell erhalten zu haben.

---

[1] Otto und Kloos, B. B. **24**, I. 1480.
[2] C. r. **59**, 42. 1864.
[3] C. r. **39**, 135. 1854.
[4] C. r. **52**, 1304. 1861.
[5] C. r. **90**, 349, 701, 1009. 1880 und Mémoires présentés par diverses savants à l'académie des sciences etc. t. **27** Nr. 5. 1883.

Krystalle von Anhydrit, die auf dem Chamottemörtel von Sulfatöfen in Sodafabriken beobachtet sind, sind wahrscheinlich dadurch entstanden, dass das Kalisilicat des Mörtels durch heisse Dämpfe von HCl zersetzt wurde und das $CaCl_2$ sich mit H_2SO_4 alsbald zu $CaSO_4$ umsetzte[1].

Einwirkung von Fluoriden. Die Rolle, die hier das Chlorid und Chlorwasserstoff spielt, übernimmt in andern Fällen ein Fluorid oder Fluorwasserstoff. Die ersten Versuche hierüber haben H. Sainte-Claire Deville und Caron[2] mitgetheilt. Sie haben z. B. Zirkon dadurch nachgemacht, dass sie über Zirkonerde bei hoher Temperatur einen Strom von Siliciumfluorid oder über Kieselerde einen Strom von Zirkoniumfluorid leiteten. Wenn man in einer Röhre abwechselnd Kieselerde über Zirkonerde schichtet und nun bei hoher Temperatur eine kleine Menge Siliciumfluorid hindurchstreichen lässt, so wandelt dieses allmählich die ganze Masse in Zirkon um. Ebenso hat Deville[3] Willemit nachgemacht durch Einwirkung vou Siliciumfluorid auf Zinkoxyd oder von Zinkfluorid auf Kieselerde. Es können so häufig verhältnissmässig kleine Mengen der Mineralbildner grosse Massen in neue Verbindungen umwandeln. Es ist dies offenbar so zu erklären, dass während des Processes immer aufs neue eine Fluorverbindung gebildet wird, die mit dem vorhandenen Oxyd so lange sich umsetzt, bis es vollständig in die neu entstehende Verbindung eingetreten ist.

Ein schönes Beispiel für die Wirkung der Mineralbildner haben wir in der Nachbildung des Rubin kennen gelernt, die Frémy[4] so gut gelungen ist, dass die gewonnenen Steine sogar als Schmucksteine zu gebrauchen sind. Die besten Resultate erhielt Frémy durch starkes Erhitzen (auf ca. 1500°) eines Gemisches von amorpher Thonerde, der etwas Kaliumcarbonat zugesetzt war, mit Fluorcalcium oder Fluorbaryum und ein wenig doppeltchromsaurem Kali in porösen Tiegeln, durch die die Luft zutreten konnte. Wahrscheinlich bildet sich aus diesem Gemisch zuerst Aluminiumfluorid[5], das durch die Wasserdampf enthaltende Luft zu Aluminiumoxyd — dem Rubin — und Flusssäure umgesetzt wird. Die Fluorverbindung wirkt hier als Mineralbildner, indem sie die Krystallisation der Thonerde herbeiführt, ohne selbst in das Endprodukt einzutreten, iedoch ist zugleich die Gegenwart von Wasserdampf erforderlich, in absolut trockner Luft erfolgt die Krystallisation nicht.

Feldspathkrystalle, ihrer Form und Zusammensetzung nach dem Orthoklas

---

[1] B. Doss, Zeitschr. f. Kryst. **20**, 586. 1892.
[2] C. r. **46**, 754. 1858.
[3] C. r. **52**, 1304. 1861.
[4] E. Frémy, Synthèse du rubis. Paris 1891.
[5] Nach einer Angabe von Frémy entstehen aus Fluoraluminium bei Einwirkung von feuchter Luft bei hoher Temperatur unter Entwicklung von HFl kleine Krystalle von Rubin.

entsprechend, sind wiederholt in Hochöfen gefunden worden und hier zweifellos durch Sublimation entstanden, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Fluoriden, die als Flussspath den Erzen zum Ausschmelzen zugesetzt waren.

III. Nachbildung von Mineralien aus Schmelzfluss.

Aus einfachem Schmelzfluss, der nur die Bestandtheile des betreffenden Minerals in dem gleichen Verhältniss wie dieses enthält, kann man manche Mineralverbindungen krystallisirt erhalten, einzelne sogar in besseren Formen, als sie aus der Natur uns bekannt sind. So kann man aus geschmolzenem Wismuth durch rechtzeitige Unterbrechung der Krystallisation verhältnissmässig grosse und scharfe Rhomboëder gewinnen; geschmolzenes Schwefelantimon krystallisirt in den Formen des Antimonglanzes. Ausser vielen Schwefelverbindungen und Elementen kann man die verschiedenen Glieder der Olivingruppe, des rhombischen Pyroxens, den gewöhnlichen monoklinen Augit, Nephelin, Leucit, Anorthit und trikline Kalknatronfeldspathe, angeblich auch Cordierit[1] und Sillimanit[2] nachmachen, indem man ihre Bestandtheile in dem Verhältniss, nach dem sie in den Mineralien verbunden sind, mischt, zusammenschmilzt und die Schmelze recht langsam erstarren lässt. Viele von ihnen bilden sich mehr oder weniger häufig bei Hüttenprocessen. In elektrischen Oefen, in denen eine Temperatur von über 3000° erreicht werden kann, sind die meisten Stoffe ohne weiteres schmelzbar, und manche scheiden sich beim Erkalten deutlich krystallisirt aus; so bilden sich z. B. auf geschmolzener Thonerde Krystalle von der Form des Korund[3]. Selbstverständlich kann man auf diesem Wege nur solche Mineralien nachmachen, die bei der erreichbaren Hitze schmelzbar sind, aber bei weitem nicht alle schmelzbaren Mineralien können auf diese Weise nachgemacht werden. Eine Orthoklasschmelze z. B. liefert niemals Orthoklas, sondern erstarrt zu einem amorphen Glas, Hornblende liefert Augit, aus geschmolzenem Granat krystallisiren mehrere verschiedene Verbindungen,[4] nicht aber, oder jedenfalls nur sehr selten, Granat. Geschmolzener Schwefel krystallisirt nicht in der rhombischen Form des natürlichen Schwefels, sondern monoklin; befindet sich jedoch mit der erstarrenden Masse ein Stückchen von rhombischem Schwefel in Berührung, so krystallisirt sie rhombisch wie dieser (S. 157).

In der Natur spielt die Mineralbildung aus einfachem Schmelzfluss keine Rolle.

Die Nachbildung der Mineralien aus schmelzflüssiger Lösung ist da-

---

[1] Nach Bourgeois, Ann. de chim. et de phys. [3], **19**.
[2] Vernadsky, C. r. **110**, 1377.
[3] Nach Moissan, C. r. **115**, 1034.
[4] C. Dölter, N. Jb. 1884 I. 158. vergl. Seite 71.

gegen für das Verständniss ihrer natürlichen Entstehung von allergrösster Wichtigkeit, da die Experimente unsere Ansichten über die Entstehung der Eruptivgesteine bestätigen, klären und erweitern. Die wichtigsten Resultate auf diesem Gebiete haben Fouqué und Michel Lévy erhalten, indem es ihnen gelungen ist, die Mehrzahl der gesteinsbildenden Mineralien und einige Gesteine auf rein feurig-flüssigem Wege nachzumachen. Sie bedienten sich bei ihren Versuchen eines von Leclerc und Forquignon construirten Ofens, durch den der Wärmeverlust des im Innern befindlichen und durch ein Gasgebläse zu erhitzenden Platintiegels möglichst vermindert und zugleich eine langsame Abkühlung ermöglicht wird. Es ist im wesentlichen ein kleines Thongefäss mit doppelten Seitenwänden, das oben durch einen Deckel verschliessbar ist; die Gasflamme wird durch eine Oeffnung in der Mitte des Bodens eingeleitet und vermag den Tiegel allseitig zu umspielen; die Temperatur kann hierdurch auf ungefähr 1000^0 gebracht werden. Durch allmähliche Verkleinerung der Flamme lässt sich eine langsame Abkühlung erzielen. Für spätere Versuche wird sich die Anwendung von elektrischen Oefen empfehlen, durch die leicht die nöthigen hohen Hitzegrade erzielt werden können. Sehr umfassende Studien über Mineralbildung in Schmelzmassen hat in neuerer Zeit J. H. L. Vogt angestellt und mitgetheilt.[1]

Silicatschmelzen ohne agents minéralisateurs. Nach der von Vogt gegebenen Zusammenstellung können in trocknen Schmelzmassen, die nur aus Kieselsäure mit den gewöhnlichen Basen (nämlich Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, MnO, Na_2O, K_2O) bestehen, folgende Silicate, von denen die meisten als gesteinsbildend wichtig sind, ausgeschieden werden:

Die verschiedenen Glieder der Olivingruppe: Forsterit Mg_2SiO_4, Olivin $(Mg, Fe)_2SiO_4$, Fayalit Fe_2SiO_4, Tephroit Mn_2SiO_4 und andere.

Von den Pyroxenen: Rhombischer Pyroxen (Enstatit $MgSiO_3$ und Hypersthen $FeSiO_3$), der gewöhnliche monokline Augit, Aegirin, Wollastonit $CaSiO_3$, Rhodonit $MnSiO_3$ und Babingtonit. Sehr oft bildet sich auch ein hexagonales Calciumsilicat $CaSiO_3$, das als Mineral nicht bekannt ist.

Von den Feldspathen: Die triklinen Kalknatronfeldspathe (Labrador und Oligoklas) und der Kalkfeldspath (Anorthit), Albit unsicher.

Von den feldspathähnlichen Mineralien: Melilith und Gehlenit, Nephelin und Leucit.

Von den Glimmern: Magnesiaglimmer, jedoch unsicher, wahrscheinlich nur aus fluorhaltigen Schmelzen wie die andern Glimmer.

Ausserdem Granat (Melanit, sehr selten) und Tridymit.

---

[1] Beiträge zur Kenntniss der Gesetze der Mineralbildung in Schmelzmassen und in den neovulkanischen Ergussgesteinen. Erstes Heft. Kristiania 1892.

Aus denselben Silicatschmelzen können sich ferner folgende SiO_2-freie Verbindungen ausscheiden:

Verschiedene Glieder der Spinellgruppe, besonders $MgO \cdot Al_2O_3$, $ZnO \cdot Al_2O_3$ und vor allen Magneteisen $FeO \cdot Fe_2O_3$, ausserdem Eisenglanz und Korund.

Aus solchen Silicatschmelzen hat man oft Mineralgemenge darstellen können, die nach Mineralbestand und Struktur von natürlichen Gesteinen (Basalt, Augitandesit, Leucittephrit) nicht mehr zu unterscheiden waren.

Aus andern Silicatschmelzen, die ausser Kieselsäure noch Phosphorsäure, Titansäure oder Schwefel enthalten, können sich Phosphate, Titanate und Sulfide bilden, von denen einige in Gesteinen häufig als accessorische Bestandtheile auftreten.

Gesetze der Mineralbildung in „trockenen" Schmelzmassen[1]. Die oben genannten Glieder der Olivingruppe bilden sich oft und leicht in basischen Schlacken, die reichlich MgO, FeO oder MnO enthalten. Im Ganzen nur selten bilden sich kalkhaltige Olivine, deren Zusammensetzung mehr oder weniger genau der des natürlichen Monticellit $MgCaSiO_4$ entspricht, einem Mineral, das nur als Contaktmineral bekannt ist. Die Entstehung des Kalkolivins wird durch schnelle Abkühlung und einem bedeutenden CaO-Gehalt in der Schmelzmasse begünstigt. Enthalten die Schmelzmassen grössere Mengen von Al_2O_3 oder mehr SiO_2, als einem Singulosilicat entspricht, so wird CaO-freier Olivin ausgeschieden.

Enstatit und Augit bilden sich aus Schmelzen, die annähernd dieselbe Zusammensetzung haben, wie jene Verbindungen. In Schmelzmassen, die neben MgO 8—13 % CaO enthalten, bildet sich zuerst Enstatit, hierdurch wird der CaO-Gehalt in der Mutterlauge angereichert, und wenn eine bestimmte Grenze überschritten ist, bildet sich nicht mehr Enstatit, sondern Augit.

In den Mineralien der Melilithreihe ist CaO die wichtigste Base, jedoch ist es für ihre Constitution nothwendig, dass etwas CaO durch MgO und FeO u. s. w. ersetzt wird. Die Ursache der Individualisation des Meliliths statt des Plagioklases in den Melilithbasalten ist in dem relativ hohen MgO-Gehalte der Mutterlauge beim Anfang der Bildungszeit des Minerals zu suchen.

Granat (Melanit) kann sich zwar aus Schmelzfluss, wie es scheint, ohne Mitwirkung von „agents minéralisateurs" bilden, aber die Bedingungen werden nur sehr selten erreicht, in der Regel bildet sich aus Schmelzflüssen, die annähernd Granat-Zusammensetzung haben, Anorthit und Melilith.

Korund und Spinell. Korund (Al_2O_3) kann sich aus Silicatschmelzen abscheiden, wenn diese mit Al_2O_3 übersättigt (ca. 30 % Al_2O_3 enthalten) und

[1] Vergl. die oben citirte Schrift von Vogt.

alkalireich sind. So scheidet sich nach Versuchen von P. Hautefeuille und A. Perrey[1] in geschmolzenem Nephelin aufgelöste Thonerde beim Erkalten zu drei Viertel in hexagonalen Blättchen als Korund aus, während der Rest von der Nephelinmasse assimilirt wird. Sind die Schmelzen gleichzeitig reich an Magnesia, so entsteht statt des Korund Spinell.[2] Nach Vogt bildet sich um so mehr Spinell, je niedriger der Basicitätsgrad der Schmelze und je höher der Gehalt an Al_2O_3 und (Mg, Mn, Fe)O ist. In kieselsäurereichen Schmelzflüssen tritt die Thonerde in Silicate (Augit, Plagioklas u. s. w.) ein, in kieselsäurearmen Schmelzen kann sie sich eher davon trennen, um so eher, wenn die Base, zu der sie eine relativ starke Affinität hat, MgO, reichlich vorhanden ist. Ganz analog krystallisirt Beryllerde aus geschmolzenem Berylliumleucit, in dem sie gelöst war, während bei gleichzeitigem Zusatz von Beryllerde und Thonerde Chrysoberyll sich ausscheidet[3].

Magneteisen scheidet sich leicht aus basischen, eisenhaltigen Schmelzen aus, während in den sauren Magmata Eisenoxyd, gerade wie Thonerde, mit einer wachsenden Intensität von der Kieselsäure (in Augit u. s. w.) zurückgehalten wird.

Eisenglanz. Das Eisenoxyd scheidet sich nicht frei aus, wenn die Schmelzmassen Eisenoxydul in so reichlichen Mengen führen, dass der ganze Oxydgehalt zu der Bildung von Magnetit verbraucht werden kann; weiter wird das Oxyd in den stark SiO_2-reichen Schmelzflüssen von der Kieselsäure gebunden und geht in Silicate oder bleibt im Glase stecken. Nur in den basischen Schmelzmassen, die ziemlich wenig FeO enthalten, und in denen die Silicate wenig oder kein Eisenoxyd binden, ist die Ausscheidung des Oxyds in freiem Zustand, als Eisenglanz, zu erwarten. Dass sich unter Mitwirkung von Wasserdampf und Salzsäure sehr leicht Eisenglanz bildet, werden wir später sehen.

Der in den Eruptivgesteinen so constant und immer als eine der ersten Ausscheidungen auftretende Apatit, oder ein ihm sehr nahe stehendes Phosphat, in dem $CaCl_2$ durch Ca_3SiO_5 ersetzt ist, bildet sich nach Bücking und Linck[4] in den an Phosphorsäure reichen und an Kieselsäure armen Thomasschlacken, deren Zusammensetzung von der eines natürlichen Silicatmagmas erheblich abweicht. Dem natürlichen Vorkommen sehr viel mehr entsprechend ist sein Auftreten in Bleiofenschlacken, in denen er von Vogt[5] nachgewiesen wurde. Die untersuchten Schlacken stammen von Mechernich und enthalten 31—38 % SiO_2, 19—22 % CaO, 0·8—1·2 % MgO, 21—32 % FeO, 8—11 %

[1] Bull. min. **13**, 147—149. 1890.
[2] J. Morozewicz, Z. Kr. **24**, 282.
[3] Hautefeuille und Perrey, Bull. min. **13**, 147—149. 1890.
[4] Ueber die Zusammensetzung der Thomasschlacke, in „Stahl und Eisen“ 1887, Nr. 4.
[5] Mineralbildung in Schmelzmassen. S. 265.

Al_2O_3, 1—2 % MnO u. s. w. und 1—2 % Phosphorsäure; als erstes Ausscheidungsprodukt tritt Apatit mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften auf.

Nach L. Bourgeois[1] bildet sich Perowskit, wenn seine Bestandtheile mit basischen Silicaten oder Silicatgesteinen zusammengeschmolzen werden und die Schmelze längere Zeit in viscosem Zustande erhalten wird. Aus saueren Schmelzen bildete sich statt des Perowskit der Titanit.

H. Sainte-Claire Deville und Caron erhielten Rutil dadurch, dass sie in einem irdenen Tiegel Titansäure und Zinnoxydul unter Zusatz von Quarzpulver schmolzen; hierdurch wird das sich bildende Zinntitanat unter Absatz von Rutilprismen zersetzt.

In Hüttenschlacken sind ausser Silicaten (Olivin, Enstatit, Augit, $CaSiO_3$, Melilith u. s. w.) auch Monosulfide recht häufig, unter andern FeS, MnS, CaS, MgS, ZnS und isomorphe Mischungen davon, die mit Vorliebe in Globulitenform auftreten. In den Gesteinen kommen sie in dieser Weise kaum vor; am nächsten steht ihnen hier der Magnetkies Fe_7S_8. In einigen Meteoriten dagegen ist die Verbindung (Ca, Mg)S nachgewiesen und hat den Namen Oldhamit bekommen.

Reihenfolge der Ausscheidungen. Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen von Vogt über die Reihenfolge der Ausscheidungen aus Schmelzmassen. Es ergiebt sich daraus, dass sich die Monosulfide RS und Spinell, meistens wohl auch Apatit, zuerst und vor den Silicaten ausscheiden, dass aber die Reihenfolge der Silicate auch bei gleichem Druck und gleicher Temperatur nicht immer constant ist, sondern mit dem Mengenverhältniss der Bestandtheile wechseln kann. Wir entnehmen der Schrift von Vogt die folgenden Beispiele.

Krystallisationsfolge zwischen Melilith und Olivin. Aus kalkreichen, thonerdehaltigen Schmelzmassen, die nur etwa 2—5 % (Mg, Mn, Fe)O enthalten, scheidet sich Melilith allein aus, aus solchen, die 7—16 % (Mg, Mn, Fe)O enthalten, zuerst Melilith, später Olivin, aus Mg-reicheren Schmelzen Melilith und Olivin gleichzeitig, aus solchen, die noch reicher sind an MgO und entsprechend ärmer an CaO zuerst Olivin, später Melilith, und endlich scheidet sich aus solchen, die nur sehr wenig CaO, dagegen viel (Mg, Fe, Mn)O enthalten, Olivin allein aus.

Krystallisationsfolge zwischen einem Melilithmineral (hauptsächlich Åkermanit $Ca_4Si_3O_{10}$) und Augit. Aus Schmelzmassen, in denen das Verhältniss von CaO: (Mg, Fe, Mn)O nahezu constant ist, die Acidität aber wechselt, wird zuerst, wenn das Sauerstoffverhältniss des Magmas die

[1] Ann. Phys. Chim. **19**, 1883.

Grenze von etwa 1·55—1·60 übersteigt, immer Augit ausgeschieden; in den etwas mehr basischen Schmelzmassen (Sauerstoffverhältniss etwa 1·55) können sich gleichzeitig Augit und ein Melilithmineral bilden, und aus noch basischeren Schmelzen scheidet sich zuerst Melilith und später Augit, oder, wenn das Sauerstoffverhältniss unter 1·30 liegt, und der Gehalt (an Mg, Mn, Fe)O etwas grösser ist, statt des Augit Olivin oder auch Magnesiaglimmer aus.

Krystallisationsfolge zwischen Melilith und Anorthit. Aus Kalk- und Thonerde-haltigen Schmelzmassen scheidet sich Anorthit aus, dessen Krystalle um so kleiner werden, je mehr sich die Zusammensetzung der Schmelze durch Abnahme von Al_2O_3 und Zunahme von CaO von der Zusammensetzung des Anorthit unterscheidet. Schliesslich scheidet sich nicht länger Anorthit, sondern statt dessen Melilith aus.

Krystallisationsfolge zwischen Olivin und Magnetit. In einigen von Vogt untersuchten Schmelzmassen hat die Bildung des Magnetits gänzlich vor derjenigen des Olivins stattgefunden; — in andern sind beide Mineralien gleichzeitig ausgeschieden worden; — wiederum in andern ist der Krystallisationsprocess mit der Abscheidung von etwas Olivin eingeleitet worden, und die Bildung des Magnetits hat zuerst während des weiteren Wachsthums der Olivine begonnen; — endlich giebt es auch Fälle, wo die Abscheidung von Olivin beendet war, ehe Magnetit sich zu bilden anfing. Die Individualisation des Magnetits, wie der Spinelle überhaupt, beruht nach Vogt hauptsächlich auf einer chemischen Massenwirkung der constituirenden Bestandtheile; wenn daher die procentischen Mengen der aktiven Basen (hier Fe_2O_3) in der Mutterlauge durch die Aussonderung eines Minerals, welches die betreffenden Bestandtheile nur in relativ spärlicher Menge enthält, zu der nöthigen Höhe hinaufsteigen, dürften die Bedingungen für die Bildung des Magnetit eintreten. So nimmt der Olivin keine Spur Eisenoxyd in sich auf; der Eisenoxydgehalt der Mutterlauge wird daher Schritt für Schritt wachsen, je mehr Olivin sich ausscheidet. Diejenigen Schmelzmassen, in denen Magnetit früher als Olivin ausgeschieden worden ist, zeichnen sich durch einen bedeutenden Gehalt an Fe_2O_3 aus, während dagegen das Oxyd in denjenigen Fällen, wo der Magnetit in einem sehr späten Stadium gebildet worden ist, nur spärlich vorhanden ist; es musste sich im Magma durch Ausscheidung von Fe_2O_3-freien Verbindungen (Olivin, Plagioklas) erst anreichern, ehe Magnetit sich bilden konnte.

Einfluss der Temperatur auf die Ausscheidungsfolge. Wie nach Analogie mit wässerigen Lösungen zu erwarten, wird die Ausscheidung eines Minerals aus seiner schmelzflüssigen Lösung auch von der Temperatur beeinflusst, und zwar um so mehr, je mehr sich seine Löslichkeit mit der Temperatur ändert; dies ist von A. Lagorio besonders für Leucit ermittelt worden. Es giebt Schmelzen (Leucittephritmagma), welche bei einer verhältnissmässig niedrigen

Temperatur (Rothgluth) den für sich fast unschmelzbaren Leucit auskrystallisiren lassen. Wird die Temperatur erniedrigt, so tritt eine so bedeutende Viscosität ein, dass die Masse fast starr erscheint und die Ausscheidung des Leucit aufhört. Erhöht man dagegen die Temperatur ein wenig, etwa zur hellen Roth- bis dunklen Weissgluth, so löst sich der bereits entstandene Leucit wieder im Verlaufe weniger Stunden auf. Der Temperaturspielraum für das Ausfallen der Verbindung des Leucit in gewissen Lösungen ist demnach ein engbegrenzter[1]. Für andere Verbindungen, wie z. B. Augit, kann er unter den gleichen Umständen viel weniger eng begrenzt sein, so dass sich Augit je nach der Temperatur aus dem gleichen Magma vor und nach Leucit ausscheiden kann.

Ganz allgemein wird die Ausscheidungsfolge von der Temperatur und dem Druck beeinflusst und sie kann sich mit diesen ändern (Seite 67), da auch für schmelzflüssige Lösungen die Gibbs'sche Phasenregel (Seite 94) gilt.

Verzögerung der Silicatbildung durch Thonerdeüberschuss. Sehr bemerkenswerth ist die Eigenschaft der Thonerdeüberschüsse, die Ausscheidung der Silicate in Schmelzmassen zu verzögern, worüber gleichfalls Vogt werthvolle Mittheilungen gemacht hat. Wenn nämlich eine Schmelzmasse, die annähernd die Zusammensetzung irgend eines Silicates (Olivin, Augit, Melilith u. s. w.) hat, mehr Thonerde enthält als zur Bildung des betreffenden Silicats nöthig ist, so verliert sie hierdurch an Krystallisationsfähigkeit, was sich darin äussert, dass in demselben Zeitraum weniger und kleinere Krystalle entstehen, oder gar die ganze Schmelze rein glasig erstarrt.

In den Bisilicatschmelzen mit mittleren Relationen zwischen CaO und (Mg, Fe)O geht die Ausscheidung von Augit selbst bei einer Dauer der Abkühlung von nur etwa einer halben Stunde leicht von statten, wenn die Schmelzmasse gar keine Thonerde enthält; bei derselben Abkühlungszeit wird das Produkt ganz glasig, wenn der Thonerdegehalt ca. 6—8 % beträgt, während sich Augit selbst bei einem Thonerdegehalt von 7—10 % in reichlicher Menge und in ganz grossen Individuen ausscheiden kann, wenn die Abkühlung mindestens einige Stunden dauert; bei noch höherem Thonerdegehalt, 12—18 %, wird das Produkt glasig bei einer Abkühlungszeit von einigen Stunden, dagegen krystallinisch bei einer Zeit von ein paar Tagen.

Die basischen CaO-reichen und etwas (Mg, Fe, Mn)O-führenden Schlacken werden bei der gewöhnlichen Dauer der Abkühlung krystallinisch, wenn der Thonerdegehalt der Mutterlauge ungefähr demjenigen des sich individualisirenden Minerals der Melilithreihe entspricht, dagegen glasig, wenn der Thonerdeüberschuss etwa 10—15 % beträgt.

Olivinschmelzen mit einem Thonerdegehalt von 7—10 % erstarren mit

[1] A. Lagorio, Z. Kr. 24, 293.

reichlicher Glasbasis, während Thonerde-freie Olivinschmelzen unter denselben Bedingungen ganz krystallinisch erstarren.

Nachbildung von Mineralien aus Schmelzen unter Mitwirkung von „agents minéralisateurs“. In Gegensatz zu den bisher genannten, können manche andere gesteinsbildende Mineralien, wie Quarz, Orthoklas, Mikroklin, Anorthoklas, Albit, Muscovit und Amphibol nicht aus Silicatschmelzflüssen bei Abwesenheit von Wasserdampf, Chloriden, Fluoriden, Borverbindungen, Wolframsäure und dergl. nachgemacht werden; es scheint, als ob sie nur bei Gegenwart dieser Stoffe sich bilden können.

In der Schmelze wirken diese Stoffe zum Theil als Lösungsmittel, oft aber auch nur als Mineralbildner, denn um die Krystallisation hervorzurufen, genügt manchmal eine so geringe Menge, dass sie als Lösungsmittel gar nicht in Betracht kommen könnte.

1) Chloridschmelzen. Am häufigsten ist Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium angewandt worden. Die geschmolzenen Chloride sind für die eingebrachten Stoffe Lösungsmittel, ebenso wie Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Lösungsmittel für andere Stoffe ist. Durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem Kalk mit Chlornatrium hat Forchhammer reinen Chlorapatit nachgemacht; fluorhaltigen Apatit erhielt er durch Schmelzen von weissgebrannten Knochen mit Chornatrium.

Die Sulfate von Baryum, Strontium und Calcium sind nach A. Gorgeu[1] in geschmolzenem Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorbaryum löslich und zwar bei höherer Temperatur mehr als bei niederer, so dass man sie aus diesen Lösungsmitteln durch langsames Abkühlen krystallisirt erhalten kann. Die mit Baryt, Cölestin und Anhydrit isomorphen selensauren Salze stellte L. Michel[2] ganz analog aus Schmelzfluss von selensaurem Alkali und Baryum-, Strontium- oder Calciumchlorid und Chlornatrium dar. Viel früher hat schon Manross[3] Anhydrit dargestellt durch Schmelzen von $CaCl_2$ mit K_2SO_4, Simmler[4] durch Schmelzen von $CaSO_4$ mit NaCl.

In ähnlicher Weise konnte Bourgeois[5] durch Zusammenschmelzen von Alkalichloriden mit Erdalkalicarbonaten die entsprechenden Carbonate Witherit, Strontianit und Kalkspath krystallisirt erhalten.

Lechartier hat verschiedene Thonerde-freie Magnesia-, Kalk-, Eisen- und Mangan-haltige Pyroxenvarietäten und Magnesiaolivin mit und ohne Eisengehalt durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile mit $CaCl_2$, $MnCl_2$ u. s. w.

[1] C. r. **96**, 1734. 1883.
[2] Bull. min. **11**, 182. 1888.
[3] Ann. d. Chem. u. Pharm. **82**, 352. 1852.
[4] Journ. f. prakt. Chemie **76**, 430. 1859.
[5] C. r. **103**, 1088. 1886. Bunsen, L. A. **65**, 71. 1847.

nachgemacht; bei den im übrigen gleichen Umständen bedarf der Olivin zu seiner Bildung grösserer Hitze als der Pyroxen, und der reine Magnesialolivin wieder grösserer Hitze als der eisenhaltige Olivin.

Hautefeuille hat Olivin durch Zusammenschmelzen von Chlormagnesium mit Kieselsäure und Magnesia, Titanit durch Schmelzen von Chlorcalcium mit Kieselerde und Titansäure nachgemacht. Rammelsberg hat krystallisirtes Eisenoxyd als Eisenglanz bekommen durch Schmelzen von Eisensulfat mit Chlornatrium. Nach den von Rosenbusch mitgetheilten[1] Versuchen von O. Mügge gelingt die Nachbildung von Sodalith, wenn man Nephelinpulver in einem Ueberschuss von geschmolzenem Kochsalz längere Zeit unter Ersatz des verdampfenden NaCl gelöst erhält. Lemberg[2] schmolz Eläolithpulver bei Rothgluth $^1/_4$ Stunde lang mit Chlorcalcium und erhielt eine Masse, die nach Abzug von $CaCO_3$ und $CaCl_2$ die Zusammensetzung von Anorthit hatte. Gorgeu[3] schmolz die Bestandtheile des Mangangranats in Chlormagnesium als Lösungsmittel und erhielt ihn in scharfen Ikositetraëdern krystallisirt. Dagegen ist es nicht gelungen, Granat aus seiner eigenen Schmelze[4] krystallisirt zu erhalten; nach allen dahin gehenden Versuchen von Bourgeois, Dölter und Hussak, Vogt und andern tritt eine Spaltung ein und beim Abkühlen krystallisiren verschiedene Verbindungen, unter denen die des Anorthit, Melilith, Pyroxens, Kalknephelins, Pleonast, Eisenglanz und andere erwähnt werden.

Besonders ausgedehnte Untersuchungen hat O. Schott[5] über Krystallbildung in Chlorid- und andern Schmelzen angestellt und u. a. folgendes gefunden:

I. Geschmolzenes Chlornatrium als Lösungsmittel:

1) $PbCl_2$ löst sich und krystallisirt beim Erkalten in rhombischen Tafeln, zum Theil von hemimorpher Ausbildung.
2) $CaFl_2$ löst sich und krystallisirt in Oktaëdern und Krystalliten.
3) $CaSO_4$ löst sich leicht und krystallisirt in Form von Stielchen und Lamellen.
4) $BaSO_4$ löst sich als gefälltes Pulver leicht, nicht aber als Schwerspath; krystallisirt in prismatischen rhombischen Formen.

---

[1] Mikroskop. Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. 3. Auflage. S. 323.

[2] Lemberg, Z. g. G. **25**, 247. 1873.

[3] C. r. **97.** 1303. 1883. Bull. min. **6**, 283. 1883.

[4] Aus einer Schmelze von 10 Theilen Titaneisen, 10 Theilen Schwefelcalcium, 8 Theilen Silicium und 2 Theilen Kohle hat L. Michel (C. r. **115**, 830) nach 5stündigem Erhitzen auf ca. 1200° Krystalle von schwarzem Granat und Titanit dargestellt.

[5] Beiträge zur Kenntniss der unorganischen Schmelzverbindungen, eine Reihe chemisch-krystallographischer Untersuchungen. Braunschweig 1881. Obiges mitgetheilt nach Z. Kr. **5**, 610.

5) $SrSO_4$ löst sich leicht und krystallisirt ähnlich wie das vorige.

6) $PbSO_4$ löst sich leicht und krystallisirt in langen Nadeln von sechseckigem Querschnitt.

7) $CaCO_3$ löst sich nicht.

8) $BaCO_3$ löst sich. Die Krystalle hatten die Form des Aragonits.

9) $SrSO_3$ löst sich schwierig. Es entstehen Reihen dünner Stiele, die sich schliesslich zu tafelförmigen rhombischen Krystallen vereinigen.

II. Geschmolzenes Chlorcalcium als Lösungsmittel:

1) $CaFl_2$ löst sich leicht. Die Krystalle sind nicht Oktaëder, wie bei NaCl, sondern prismatische Formen.

2) $CaSO_4$ löst sich leicht und krystallisirt in wasserhellen Tafeln des rhombischen Systems.

3) $BaSO_4$ löst sich; beim Erstarren krystallisirt $CaSO_4$ aus.

4) $CaCO_3$ löst sich leicht und krystallisirt in tafelförmigen rhombischen Formen.

III. Geschmolzenes Chlorbaryum als Lösungsmittel:

1) $CaFl_2$ löst sich leicht und krystallisirt in Oktaëdern.

2) $BaSO_4$ und $CaSO_4$ lösen sich leicht und liefern die gleichen Krystalle wie in NaCl.

3) $BaCO_3$ löst sich leicht und krystallisirt in feinen Nadeln.

4) $PbCl_2$ löst sich leicht und krystallisirt in prismatischen Formen des rhombischen Systems.

Da in der Natur an den Vulkanen Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium vorkommt, so ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass auch in der Natur auf ähnlichem Wege aus Chloridschmelzen Mineralien sich bilden.

2) Mit fluorhaltigen Schmelzen hat besonders C. Dölter[1] erfolgreiche Versuche angestellt, vor allem ist ihm die Nachbildung von Glimmer gelungen. Magnesiaglimmer erhielt er durch Umschmelzen von thonerdehaltiger Hornblende oder thonerdehaltigem Augit in Fluornatrium oder Fluormagnesium. Thonerdefreie Hornblenden und Augite ergaben bei demselben Versuche Augit oder Olivin, jedoch musste mehr Fluormagnesium zugesetzt werden. Sehr schönen lichten Kaliglimmer (Muscovit) erhielt er durch Schmelzen von Andalusit mit Fluorkalium, Siliciumfluorid und Aluminiumfluorid; bei Zusatz von Lithion bildete sich ein dem Zinnwaldit ähnlicher Lithionglimmer. Ueberhaupt kann jeder Glimmer leicht dargestellt werden, wenn man ein beliebiges, seine Elemente enthaltendes Mineral mit irgend einem Fluormetall schmilzt und dabei die Temperatur nicht über 800° steigert; denn bei höherer Temperatur

[1] T. M. M. **10,** 67. 1889.

sind die Glimmer unter diesen Umständen nicht mehr bestandfähig und werden je nach ihrer Zusammensetzung zu Olivin-, Augit- oder Skapolith-, zum Theil zu Nephelin-artigen Mineralien zersetzt. Auch bei den von andern (Hautefeuille[1] und P. de St. Gilles[1], Chrustschoff[2]) durchgeführten Nachbildungen von Magnesiaglimmer aus Schmelzfluss hat sich die Gegenwart von Fluorverbindungen als nothwendig erwiesen. Auch wenn in Schlacken Bildung von Magnesiaglimmer erfolgte, so enthielt die Beschickung immer etwas Flussspath[3].

W. Luzi[4] hat gefunden, dass Kohlenstoff von schmelzenden Silicaten bei Gegenwart eines Fluorids und etwas Wasser gelöst wird und beim Erkalten als Graphit[5] auskrystallisirt.

Ungewöhnlich grosse Leucitkrystalle hat Duboin[6] durch verschiedene Reaktionen erhalten, bei denen im Ueberschuss vorhandenes geschmolzenes Fluorkalium als Lösungsmittel diente. So bildete sich Leucit aus einem geschmolzenen Gemenge von Fluorkalium und Fluoraluminium nach Zusatz von Kieselsäure oder Kieselfluorkalium, oder aus einer Auflösung von Thonerde und Kieselsäure in geschmolzenem saurem Fluorkalium.

Calciumsilicat in der Form des Wollastonit bildet sich aus Schmelzen von $CaSiO_3$ besonders dann, wenn ihnen eine Fluorverbindung ($CaFl_2$) zugesetzt wird[7]; ohne eine solche krystallisirt aus der Schmelze fast immer die hexagonale Form des Calciumsilicats. Vogt beobachtete Wollastonit auch in einer Hochofenschlacke, die fast ganz aus $CaSiO_3$ bestand; ob hierbei auch Fluor mitwirkte oder nicht, wird nicht angegeben.

Durch Schmelzen von Alkaliphosphaten mit Kieselerde, Thonerde und einem Fluorid hat Hautefeuille Quarz und Orthoklas nachgemacht.

Ein Gemenge von Kaliumbichromat, Eisencarbonat, Eisenfeilspänen und Kryolith, bedeckt mit einer kleinen Menge von fein gepulvertem Kryolith, liefert, einige Stunden lang im Cokesfeuer geschmolzen, Oktaëder und Cubooktaëder von Chromeisen[8]. Auf ähnliche Weise[9] bilden sich beim Zusammenschmelzen von Magnesia, Aluminiumchlorid, Thonerde und Kryolith kleine Oktaëder mit allen Eigenschaften des Spinells; bei Zusatz einer geringen Menge von Chromsäure bekommen sie die Farbe von Balasrubin. Wird die Magnesia in dem Gemenge durch Zinkoxyd ersetzt, so bildet sich Zink-

[1] C. r. **104**, 508. 1887.
[2] T. M. M. 1888. S. 55.
[3] Vergl. Vogt, Mineralbildung in Schmelzmassen.
[4] Beiträge zur Kenntniss des Graphitkohlenstoffs. Zeitschr. f. Naturwissensch. Halle. Bd. 64. Dissert. Leipzig 1891.
[5] Bekannt ist es, dass Kohlenstoff in schmelzendem Eisen sich löst und beim Erkalten desselben als Graphit auskrystallisirt (vergl. unten S. 251).
[6] C. r. **114**, 1361. 1892.
[7] C. Dölter, N. Jb. 1890, I. 120.
[8] St. Meunier, C. r. **107**, 1153. 1888.
[9] St. Meunier, C. r. **104**, 1111. 1887.

spinell; lässt man Aluminiumchlorid aus dem Gemenge weg, so bildet sich statt des Spinells Korund. Aus einer Schmelze von Kieselsäure, Pottasche und Aluminiumfluorid scheidet sich beim Erkalten Sillimanit und Tridymit, aus anders zusammengesetzten Fluoridschmelzen je nach der Natur und Menge der zugesetzten Alkalien Labrador, Nephelin oder Leucit aus[1].

3) Schmelzen von Borsäure (B_2O_3) und Borax hat besonders Ebelmen zur Nachbildung von Mineralien benutzt. Die Bestandtheile der Mineralien wurden mit geschmolzener Borsäure gemischt und durch Erhitzen in ihr gelöst; blieb die Mischung dann längere Zeit hindurch starker Hitze ausgesetzt, so verflüchtigte sich die Borsäure und es bildeten sich Krystalle der Substanz, die in der Borsäure gelöst gewesen war. Auf diese Weise wurden Olivin, Rutil, Korund, viele Spinelle, auch Chrysoberyll, eine monokline Modifikation des Magnesiasilicats $MgSiO_3$ und andere in der Natur nicht vorkommende Verbindungen[2] dargestellt. Oft krystallisirten die Produkte, wie z. B. Chrysoberyll, besser wenn der Schmelze noch Calciumcarbonat zugesetzt wurde; CaO soll sich dann mit B_2O_3 zu einem leicht schmelzbaren Borat verbinden, aus dem die anderen Verbindungen leichter krystallisiren.

In ähnlicher Weise hat H. Traube[3] Beryll dargestellt; zu einer Lösung, die auf 3 Mol. $BeSO_4$ 1 Mol. $Al_2(SO_4)_3$ enthielt, setzte er Na_2SiO_3, wodurch ein amorpher Niederschlag von $Be_3Al_2Si_6O_{18} + xH_2O$ entstand, der mit Borsäure in einem Porzellanofen 3 Tage lang erhitzt, Beryllkrystalle ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) lieferte.

Durch Schmelzung von $3\,CaSiO_3$ in $3\,Na_2SiO_3 + 2\,CaB_2O_4$ hat E. Hussak[4] Krystalle erhalten, deren Eigenschaften genau mit denen des Wollastonit übereinstimmen. H. Traube[5] hat Zinksilicat, $ZnSiO_3$, zunächst amorph dargestellt durch Fällen einer Zinksulfatlösung mit Na_2SiO_3, dieses dann mit Borsäure der höchsten Temperatur eines Porzellanofens 10 Tage lang ausgesetzt und so krystallisirtes Zinksilicat erhalten.

Hierher würden auch die in der Boraxperle vor dem Löthrohr darstellbaren krystallisirten Verbindungen zu stellen sein (vergl. S. 20).

4) Auch aus Carbonatschmelzen stellte Ebelmen[6] krystallisirte Mineralverbindungen dar. Kalium- und Natriumcarbonat besitzen, wie die Borsäure, die doppelte Eigenschaft, bei leicht erreichbarer Temperatur zu schmelzen und bei wenig höherer Temperatur sich vollständig zu verflüchtigen. Während diese

[1] St. Meunier, C. r. **111**, 509—511. 1890.
[2] E. Mallard, Examen de diverses substances cristallisées préparées, mais non décrites par Ebelmen. Ann. des mines. 1887. Ref. N. Jb. 1889, II. 253.
[3] N. Jb. 1894, I. 275.
[4] Sitzungsber. der niederrhein. Gesellsch. zu Bonn 1887.
[5] B. B. **26**, 2735. 1893.
[6] C. r. **32**, 710; **33**, 525. 1851.

Verbindungen die Silicate zersetzen, so lange sie in Ueberschuss sind, krystallisiren Silicate aus der Schmelze aus, sobald eine genügende Menge des Carbonats verflüchtigt ist. Es werden also die Bestandtheile des nachzubildenden Minerals mit dem Carbonat zusammengeschmolzen und die Schmelze mehrere Tage lang stark erhitzt. Es bildet sich dann eine glasige Masse von Alkalisilicat, welche die Krystalle enthält. Ebelmen hat auf diese Weise Olivin, Perowskit, Rutil, Beryllerde (Be_2O_3) in deutlichen Krystallen erhalten. Weitere Versuche Ebelmens, die darauf ausgehen, aus einem Schmelzfluss durch eine stärkere Base eine andere zu fällen, werden wir weiter unten (S. 254) kennen lernen.

A. de Schulten[1] erhielt kleine tafelförmige Kryställchen mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Molybdänglanzes, als er kohlensaures Kalium zuerst mit Schwefel, dann wiederholt mit Molybdänsäureanhydrit zusammenschmolz. Nach O. Schott löst sich $CaCO_3$ in geschmolzenem Natriumcarbonat leicht auf und krystallisirt als Kalkspath in Rhomboëdern und Sphärokrystallen. Ebenso löst sich leicht $BaCO_3$ und $SrCO_3$; ersteres scheidet sich beim Erkalten in ähnlichen Krystallen aus, wie aus der Chlornatriumschmelze, die Krystalle von $SrCO_3$ sind undeutlich.

H. Bäckström hat Kieselsäure, Eisenoxyd und kohlensaures Natron in dem der Formel $NaFeSi_2O_6$ entsprechenden Verhältnisse zusammengeschmolzen und eine stellenweise ganz aus prismatischen Krystallen von Aegirin bestehende Masse bekommen[2].

5) Sulfatschmelzen. Eine Mischung von 65 Theilen $SiO_2.3H_2O$, 44 Theilen $Al_2O_3.3H_2O$ und 33 Theilen Gyps mit überschüssigem Glaubersalz zusammengeschmolzen lieferte eine Schmelze, in der Kryställchen mit den Eigenschaften des Hauyn nachgewiesen werden konnten[3]. Das gleiche Mineral wurde erhalten durch Schmelzen von 80 gr Hauynmischung, 17 gr $FeSiO_3$ (d. h. $FeCO_3 + SiO_2.3H_2O$), 8 gr $CaSiO_3$ und 5 gr K_2SiO_3 und einer kleinen Menge von eisenhaltigem CaS; die in der Schmelze entstandenen Hauynkrystalle waren wohlausgebildet und himmelblau[4].

6) Schmelzen von Wolframsäureanhydrit (WO_3), wolframsauren und vanadinsauren Alkalien hat besonders Hautefeuille bei seinen Darstellungsversuchen benutzt und durch Zusammenschmelzen mit den betreffenden Bestandtheilen: Quarz, Tridymit, Orthoklas, Albit, Leucit, Nephelin nachgemacht. Tridymit erhielt er aus wolframsaurem Natron und amorpher Kieselsäure, wenn die Temperatur der Schmelze annähernd die des schmel-

[1] Bull. min. **12**, 545. 1889.
[2] Bull. min. **16**, 130. 1893.
[3] J. Morozewicz, N. Jb. 1892, II. 139.
[4] Derselbe, N. Jb. 1893, II. 42.

zenden Silbers (ca. 1000°) war, dagegen Quarz bei einer Temperatur von ca. 750°[1]. Durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure ($SiO_2.3H_2O$), Hydrargillit ($Al_2O_3.3H_2O$), Eisen-, Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natriumcarbonat in solcher Menge, dass die Oxyde in demselben Verhältniss standen, wie in Liparit, und unter Zusatz von 1 % Wolframsäure hat J. Morozewicz[2] Quarz, Biotit und Sanidin dargestellt; dieselbe Mischung ohne Wolframsäure erstarrte als bimsteinähnliche Masse, in der Tridymit nachgewiesen werden konnte, nicht aber die drei andern Mineralien. Messbare Zirkonkrystalle bilden sich, wenn ein Gemenge von Zirkonerde, Kieselerde und saurem Lithiummolybdat im Platintiegel in der Muffel einen Monat lang auf auf einer zwischen 700° und 1000° liegenden Temperatur gehalten werden[3]. Eine Mischung von SiO_2, Al_2O_3 und BeO mit einem Ueberschuss von saurem Lithiummolybdat geschmolzen, giebt Beryllkrystalle, die bei Zusatz von Cr_2O_3 grün werden[4]. Ein Gemenge von SiO_2 und BeO mit vanadinsaurem und kohlensaurem Lithium geschmolzen, liefert ein krystallinisches Gemenge von Phenakit, Quarz und Tridymit.

So hat man auf die eine oder andere Weise aus Schmelzfluss die wichtigsten der in den Eruptivgesteinen auftretenden Mineralien erhalten, mit Ausnahme der Hornblende, deren Nachbildung auf diesem Weg bisher nicht gelungen ist.

Mit Wasserdampf, der in der Natur bei der Bildung der Mineralien aus Schmelzfluss immer zugegen ist und gewiss oft eine grosse Rolle hierbei spielt, kann in einfachen Schmelzen nicht experimentirt werden, und in geschlossenen Gefässen lässt sich wegen des übermässigen Druckes die Temperatur nicht bis zum Schmelzen der Verbindungen treiben. Wir werden daher die Bedingungen, unter denen in der Natur die Mineralien aus Schmelzfluss sich bilden, vielleicht nie ganz herstellen können. Immerhin bekommen wir ein Bild von der Wirkung, die das überhitzte Wasser auszuüben vermag, durch die Versuche, die mit Wasser in geschlossenen Röhren bei hoher Temperatur angestellt worden sind (vergl. S. 264).

Metallschmelzen hat man namentlich zur Darstellung von krystallisirtem Kohlenstoff benutzt. Bekannt ist es, dass geschmolzenes Eisen Kohlenstoff aufzunehmen vermag, der zum Theil beim Erkalten sich wieder ausscheidet mit allen Eigenschaften des natürlichen Graphits. Geht die Krystallisation unter hohem Druck vor sich, so führt nach Versuchen von H. Moissan[5] die Verdichtung des Kohlenstoffs zur Bildung von Diamant.

[1] Bull. min. **1**, 1—5. 1878.
[2] N. Jb. 1893, II. 48.
[3] P. Hautefeuille et A. Perrey, C. r. **107**, 1000. 1888.
[4] Dieselben, C. r. **106**, 1800.
[5] C. r. **116**, 218—224. Obiges entnommen dem Referat in der Zeitschr. für anorgan. Chemie **3**, 475. 1893.

Zur Erzeugung dieses Druckes wurde die Eigenschaft des Gusseisens, sich im Momente des Erstarrens auszudehnen, folgendermaassen verwerthet: Gereinigte Zuckerkohle wurde in einem Cylinder von Gusseisen, welcher durch einen aufgeschraubten Deckel aus demselben Material verschlossen war, stark comprimirt. Man schmolz dann im elektrischen Ofen 150—200 g Gusseisen und senkte den Cylinder mit der Kohle schnell in das flüssige Metall ein. Der Tiegel mit diesem Metall wurde dann sofort aus dem Ofen herausgenommen und in ein Gefäss mit Wasser gebracht. Man erzielte dadurch die schnelle Bildung einer Kruste von festem Eisen. Wenn diese bis zur Rothgluth abgekühlt war, liess man den Tiegel an der Luft vollständig erkalten. Der Regulus wurde mit Salzsäure behandelt, bis alles gelöst war. Der zum grössten Theil aus Graphit bestehende Rückstand wurde durch Säuren gereinigt, und aus ihm durch Bromoform (spec. Gew. = 2·9) sehr kleine Krystallfragmente von grösserer Dichte (spec. Gew. = 3—3·5) isolirt, die Rubin ritzten und im Sauerstoffstrom bei 1050° verbrannten und deshalb als Diamant angesprochen werden. Uebrigens war die Ausbeute an Diamant immer nur äusserst gering.

Ebenso wie geschmolzenes Eisen vermag auch Silber, bis zum Sieden erhitzt, Kohlenstoff aufzunehmen, der beim schnellen Erkalten des Silbers zum Theil als Diamant sich ausscheidet[1].

Nach Versuchen von F. Rössler[2] können Schwefel-, Arsen- u. s. w. Verbindungen von Metallen aus Metallschmelzen schön krystallisirt erhalten werden, wenn sie schwerer schmelzbar sind, als das Metall, in dem sie gelöst waren. Aus geschmolzenem Blei hat er Würfel von Schwefelblei (PbS) und Selenblei (PbSe), aus Wismuth Nadeln von Schwefelwismuth (Bi_2S_3), und reguläre Wachsthumsformen von Selensilber erhalten. Kryställchen von der Form und Zusammensetzung des Speiskobalt wurden dadurch erhalten, dass man natürlichen Speiskobalt unter Glas in geschmolzenem Blei auflöste und wieder auskrystallisiren liess. Ferner wurden Kryställchen von Arsenplatin ($PtAs_2$) dargestellt, die wie die natürliche Verbindung, der Sperrylith, regulär-pyritoëdrisch sind. Aus einer Schmelze von Antimon und Platin wurde das jenem nach Form und Zusammensetzung analoge Antimonplatin ($PtSb_2$) dargestellt.

Einwirkung eines Schmelzflusses auf feste Körper. Ueber die Einwirkung eines Schmelzflusses auf feste Körper, speciell auf Kalkstein, Marmor und quarzreiche Gesteine, liegen Untersuchungen von L. Bourgeois, K. von Chrustschoff, C. Dölter und Hussak vor. Bourgeois[3] hat geschmolzenen Basalt auf weissen Marmor einwirken lassen und auf diese Weise Krystalle von gelbem Augit und Gehlenit erhalten; durch Einwirkung von geschmolzenem Labradorfeldspath auf Marmor bekam er Mejonit und Anorthit. Noch erfolgreicher sind die Versuche von Dölter[4], die darin bestanden, dass

[1] Vergl. ausser H. Moissan (l. c.) auch K. von Chrustschoff, Referat in der Zeitschr. f. anorgan. Chemie **4**, 472.

[2] Zeitschr. f. anorgan. Chemie **9**, 31—77. 1895.

[3] Reproduction par voie ignée d'un certain nombre d'espèces minérales appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates. Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris. 1883. S. 40.

[4] N. Jb. 1886, I. 128.

grössere Bruchstücke von Kalkstein in geschmolzenen Basalt, Melaphyr, Phonolith, Andesit oder Diabas getaucht wurden und ungefähr 16 Stunden lang bei langsamer Abkühlung dieser Einwirkung ausgesetzt blieben. An den Berührungsstellen von Kalkstein und Schmelzfluss bildeten sich zahlreiche rothe bis nelkenbraune Augitkrystalle mit grosser Auslöschungsschiefe, ferner Magneteisen und in Spalten im Kalk Gehlenit, öfters auch Plagioklas mit grosser Auslöschungsschiefe. Wurde dagegen der Basalt mit dem Kalkstein unter Zusatz von Chlormetallen im Kohlensäurestrom geschmolzen, so bildete sich nur Spinell, Periklas und Magneteisen, aber kein Augit, Gehlenit oder Feldspath.

Interessant sind auch die Veränderungen, welche andere Mineralien durch die Einwirkung geschmolzener Gesteine erfahren, da sie ähnliche Veränderungen, die wir an den Mineralien von Eruptivgesteinen beobachten, zu erklären geeignet sind. C. Dölter und E. Hussak[1] haben Versuche nach dieser Richtung hin in der Weise angestellt, dass sie die zu untersuchenden Mineralien in geschmolzenem Basalt, Andesit oder Phonolith eintauchten und längere Zeit der Einwirkung der Schmelze aussetzten. So erleidet Hornblende zuerst am Rande eine Auflösung in dunkle Körnchen und wird bei längerer Einwirkung in ein Aggregat von Augitkryställchen und Magneteisen umgewandelt, bisweilen so, dass ihre Form erhalten bleibt. In basaltischem Magma gelöster monokliner Augit scheidet sich im Magma beim Erkalten wieder als solcher aus, während es bei dem rhombischen nicht ausgeschlossen ist, dass das Magnesiasilicat nach der Auflösung als monokliner Augit krystallisirt. Almandin wird zum Theil nur getrübt und erscheint wie gefasert oder gekörnelt, zum Theil wird er unter Bildung von Spinell und einem grünen, vielleicht als Augit zu deutenden Mineral zerstört; ebenso wird Melanit zerstört und ringsum scheiden sich im Magma verhältnissmässig grosse Augitkrystalle aus.

Bei Schmelzversuchen mit Silicatmassen, die J. Morozewicz angestellt hat, wurden die Wände der Chamottetiegel zum Theil von der schmelzenden Magmamischung angegriffen und letztere mit der Thonsubstanz dieser Wände zu einer homogenen Masse verschmolzen. In solchen Schmelzen schied sich Korund oder Spinell in reichlicher Menge aus[2]. Wird Thonschiefer, der Rutilnädelchen führt, eingeschmolzen, so krystallisirt Rutil[3] aus.

Kieselsäure, die als Quarz eingeschmolzen wird, scheidet sich zum Theil als Tridymit wieder aus. Versuche darüber hat K. von Chrustschoff[4] angestellt. Quarzreiche Gesteine (Granit) wurden mit Basalt und Melaphyr zusammengeschmolzen und 1—8 Stunden im Schmelzfluss erhalten; die Um-

---

[1] N. Jb. 1884, I. 18.
[2] Z. Kr. **24**, 282. 1895.
[3] Ebenda S. 292.
[4] N. Jb. 1887, I. 205.

wandlung des Quarzes zu Tridymit gelang am vollkommensten, wenn die eingelegten Gesteinsfragmente vom basaltischen oder melaphyrischen Magma völlig durchtränkt worden waren; es fanden sich dann erbsen- bis bohnengrosse Stücke, die fast ganz aus Tridymit bestanden. In quarzreichen Gesteinen, die für sich im Holzkohlenfeuer gefrittet oder ganz eingeschmolzen wurden, fand gleichfalls Neubildung von Tridymit statt.

Eine andere, von Ebelmen angewandte Methode, durch Contakt eines festen Körpers mit einem Schmelzfluss Mineralien nachzumachen, beruht darauf, dass eine in einem Schmelzfluss gelöste Substanz durch eine andere Substanz gefällt[1] wird. Indem er z. B. Stücke von gelöschtem Kalk auf eine Schmelze von borsaurer Magnesia wirken liess, schied sich Magnesia in durchsichtigen regulären Krystallen aus, die in allen wesentlichen Eigenschaften dem natürlichen Periklas gleichen. Auf dieselbe Weise stellte er die Oxyde von Nickel, Kobalt und Mangan dar; aus Eisensilicat und Kalk erhielt er Magneteisen; aus einer titanhaltigen Alkalischmelze wurde durch Kalk titansaurer Kalk in der Form von Perowskit ausgeschieden; in einer Schmelze, die Kali, Eisenoxyd und Tantalsäure enthielt, bildeten sich durch Kalk Tantalate. Alle diese Bildungsweisen sind wichtig in Hinsicht auf die Bildung vieler Mineralien, die im Contakt von Eruptiv- mit Sedimentgesteinen sich finden.

IV. Nachbildung von Mineralien aus (wässerigen) Lösungen.

1. Unter einfachem Atmosphärendruck.

Krystallisation aus wässeriger Lösung, veranlasst durch das Entweichen des Lösungsmittels. Diese Methode wird besonders angewandt, wenn von verhältnissmässig leicht löslichen Substanzen Krystalle erzielt werden sollen; in den meisten Fällen handelt es sich hierbei weniger um die Darstellung der Verbindung und Nachbildung des Minerals, als um das Umkrystallisiren einer Substanz, die man zu diesem Zweck in Lösung bringt. Als Lösungsmittel dient in den den natürlichen Vorgängen angepassten Fällen entweder nur Wasser, oder Wasser, das Kohlensäure oder Salze gelöst enthält. Alle in Wasser verhältnissmässig leicht löslichen Substanzen, wie Chlornatrium, Chlorkalium, Alaun, Natron- und Kalisalpeter, Kupfer- und Eisenvitriol, auch Gyps und andere können, wie bekannt, aus ihrer wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden, oft sogar in grösseren Krystallen als in der Natur vorkommen. Anstatt das Wasser allmählich verdunsten zu lassen, kann man durch Erwärmen eine für gewöhnliche Temperatur mässig übersättigte Lösung darstellen, aus der alsdann die Substanz beim Abkühlen in schönen Krystallen sich ausscheidet.

[1] C. r. **32,** 710; **33,** 525. 1851.

Wasser mit Kohlensäure wird besonders als Lösungsmittel für Carbonate angewandt, die wohl in kohlensäurehaltigem Wasser, nicht aber in reinem Wasser merkbar löslich sind und daher bei dem Entweichen der Kohlensäure auskrystallisiren. Am leichtesten lässt sich, wie G. Rose gezeigt hat, Kalkspath nachmachen: Frisch gefälltes (aus $CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3$) Calciumcarbonat wird in Wasser suspendirt und Kohlensäure eingeleitet; hierdurch geht Calciumbicarbonat in Lösung. Wird dann die Lösung an der Luft stehen gelassen, so entweicht allmählich Kohlensäure und das Calciumcarbonat krystallisirt in Rhomboëdern als Kalkspath aus; wird die Lösung erwärmt, so entweicht die Kohlensäure schneller und statt des Kalkspaths bildet sich Aragonit. Dass nicht nur die Temperatur, sondern auch Beimengungen bedingend auf die Bildung der einen oder andern Modifikation des kohlensauren Kalks einwirken, haben wir schon an anderer Stelle (S. 156) gesehen.

Aus einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser krystallisirt ein dem natürlichen Nesquehonit ($MgCO_3 . 3H_2O$) entsprechendes Carbonat, nicht das wasserfreie Salz [1].

Aus einer Lösung von Schwefelquecksilber in Schwefelnatrium, die längere Zeit an der Luft gestanden hatte, hat De Koninck bis 1 mm grosse Krystalle von Zinnober bekommen [2].

Krystallisation durch Temperaturschwankungen. Amorphe Substanzen werden oft scheinbar von selbst krystallinisch. Genauere Untersuchung hat aber gezeigt, dass mit derartigen Umwandlungen eine vorübergehende Lösung verbunden ist und dass die Umwandlungen durch Temperaturschwankungen sehr beschleunigt werden können, um so mehr, je grösser die Löslichkeitsdifferenz zwischen amorpher und krystallinischer Substanz ist und je stärker die Löslichkeit von der Temperatur beeinflusst wird.

So gehen amorphe Niederschläge von Schwefel oder Selen, die in einem Lösungsmittel suspendirt sind, allmählich in krystallinischen Schwefel oder Selen über, indem die durch Temperaturerhöhung gelöste Substanz sich bei der Abkühlung in Krystallen ausscheidet. Nachdem aber erst einmal Krystalle entstanden sind, zehren diese unter Vermittlung des Lösungsmittels die leichter lösliche amorphe Substanz auf und vergrössern sich auf deren Kosten [3]. Glasige, amorphe arsenige Säure verwandelt sich nur bei Gegenwart von Wasser in krystallinische, sogenannte porzellanartige Substanz, in einem absolut trockenem Medium bleibt sie amorph [4]. Ebenso können aus amorphem Antimonoxyd und Wasser durch Temperaturschwankungen dem Senarmontit entsprechende Kry-

[1] F. A. Genth und S. L. Penfield, Z. Kr. **17**, 564. 1890.
[2] Ann. soc. géol. de Belgique 18. Bull. XXV. 1891.
[3] O. Lehmann, Molekul.-Phys. I, 724.
[4] Cl. Winkler, Journ. f. prakt. Cem. **31**, 247. 1885.

ställchen erhalten werden[1]. Aus schwarzem amorphen Quecksilbersulfid, das, mit Schwefelnatriumlösung in eine Glasröhre eingeschlossen, während zweier Sommermonate allen Temperaturschwankungen ausgesetzt war, hatten sich bis 0·5 mm grosse Zinnoberkryställchen gebildet[2]. Auch schwerlösliche Körper, wie Chlorsilber, Baryumsulfat, Eisenphosphat, können aus amorphen Niederschlägen in krystallinische Substanz umgewandelt werden, wenn sie, in Wasser suspendirt, Temperaturschwankungen zwischen 0 und 100° ausgesetzt werden. Debray hat auf diese Weise schöne Krystalle von Vivianit bekommen. Bekannt ist, dass Calciumcarbonat, das als amorpher Niederschlag aus seiner Lösung gefällt wird, in Berührung mit der Lösung in der Form von Kalkspath krystallisirt.

Dass feines Pulver durch dauernde Berührung mit seinem Lösungsmittel grober krystallinisch wird, haben wir bereits oben gesehen. Durch periodische und in weiten Grenzen (zwischen 0° und 100°) erfolgende Temperaturschwankungen können aus dem Pulver selbst sehr schwer löslicher Mineralien Krystalle erhalten werden. Versuche in dieser Richtung hat namentlich C. Dölter[3] angestellt und durch Erhitzen (auf 80°) und Abkühlung der betreffenden Pulver mit destillirtem Wasser in verschlossenen Glasröhren Krystalle von Bleiglanz, Antimonglanz, Wurtzit, Zinkblende, Schwefelkies, Markasit und Bournonit erhalten. Mit dem gleichen Erfolg kann Schwefelnatrium oder auch Sodalösung angewendet werden. In gleicher Weise wie Sulfide können Oxyde aus ihrem feinen Pulver umkrystallisirt werden, Eisenglanz und Zinnstein aus Fluornatrium-haltigem Wasser, Rutil aus reinem und NaFl-haltigem Wasser.

Nachbildung durch Wechselwirkung verdünnter Lösungen. Viele Mineralverbindungen, die so schwer in Wasser löslich sind, dass man sie als unlöslich zu bezeichnen pflegt, können, wie bekannt, durch Fällung aus wässerigen Lösungen dargestellt werden. Eine Lösung von Baryumchlorid mit einer solchen von Magnesiumsulfat vereinigt, giebt einen Niederschlag von sehr schwer löslichem Baryumsulfat. Die auf diese Weise durch doppelte Umsetzung entstandenen Niederschläge sind um so feiner, je concentrirter die Lösungen waren und je schneller sie vereinigt wurden; oft so fein, dass sie nicht einmal durch ein Filter vollkommen zurückgehalten werden. Der Analytiker sucht daher einen weniger feinen Niederschlag zu erzielen und fällt seine Verbindungen aus verdünnten Lösungen und allmählich. Durch fast unendliche Verdünnung der Lösungen und langsame Vereinigung lassen sich dieselben schwer löslichen Verbindungen gut krystallisirt darstellen. Auf diesem Princip beruht die

[1] Nach H. Sainte-Claire Deville.
[2] Ippen, T. M. M. **14,** 118. 1894.
[3] T. M. M. **11,** 324. 1890. N. Jb. 1894, II. 275.

von Macé, Drevermann und andern durchgeführte Nachbildung von schwer löslichen Mineralien; in der Ausführung des Versuchs weichen sie unerheblich von einander ab. Macé[1] verband die beiden sehr verdünnten Lösungen durch einen Faden, der wie ein Heber wirkte, und eine allmähliche Vereinigung beider herbeiführte. Er hat auf diese Weise aus salpetersaurem Blei oder Baryum und Eisenvitriol Krystalle von Bleisulfat oder Baryumsulfat, dem natürlichen Bleivitriol und Schwerspath entsprechend, dargestellt. Drevermann[2] brachte die löslichen Verbindungen, gepulvert, jede für sich in einen Glascylinder, stellte beide offen in ein grösseres, höheres Becherglas und füllte die Gefässe mit Wasser, so dass die Cylinder reichlich überdeckt waren. Die auf dem Boden derselben entstandenen Salzlösungen diffundirten langsam nach oben und bildeten bei ihrer Vereinigung am Rand eines Cylinders einen Kranz deutlicher Krystalle. Aus Bleinitrat und Kaliumchromat schied sich Bleichromat aus in der Form von Rothbleierz, zugleich bildeten sich mit Melanochroit übereinstimmende Krystalle; eine Beimischung von Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat im Kaliumchromat führte zur Bildung von Bleivitriol und Weissbleierz. Ebenso erhielt Dufet[3] durch langsame Diffusion der Lösungen von Calciumnitrat und Dinatriumarseniat bis 5 mm grosse, gut ausgebildete Krystalle des Salzes $CaHAsO_4 . 2H_2O$, welches mit Brushit $CaHPO_4 . 2H_2O$ vollkommen isomorph ist und dem natürlichen Pharmakolith entspricht. Frémy[4] trennte die Lösungen durch poröse Wände von Thon- oder andern Gefässen und konnte auf diese Weise Schwerspath, Cölestin, Bleivitriol, Witherit, Weissbleierz u. a. Mineralien nachmachen. Becquerel[5] vereinigte die Lösungen durch Dialyse und konnte so aus Baryumnitrat und Natriumsulfat Schwerspath, aus Fluorammonium und Chlorcalcium Flussspath, aus Kupfernitrat und Kalisilicat wasserhaltiges Kupfersilicat, wahrscheinlich dem Dioptas entsprechend, darstellen.

C. Friedel und M. Balsohn[6] haben Mellit (Honigstein) nachgemacht, indem sie eine mit einem Längsschlitz versehene und mit mellitsaurem Kalium oder Natrium gefüllte Röhre in ein Gefäss mit einer wässerigen Lösung von Aluminiumchlorid legten. Durch Diffusion bildeten sich auf der Röhre neben einem Pulver einige grössere oktaëdrische Krystalle mit allen morphologischen und physikalischen Eigenschaften des natürlichen Honigsteins. H. Vater[7] hat durch Diffusion bis zu 1 mm grosse, gut ausgebildete Krystalle von der Form

---

[1] C. r. **36**, 825. Journ. f. prakt. Chem. **59**, 367. 1853.
[2] Ann. Chem. Pharm. **89**, 11—40. 1854.
[3] C. r. **106**, 1238. 1888 und Bull. min. **11**, 187. 1888.
[4] C. r. **63**, 714, 1866.
[5] C. r. **89**, 82. 1874.
[6] Bull. min. **4**, 26. 1881.
[7] Z. Kr. **21**, 442. 1893.

des Kalkspaths dargestellt durch Umsetzung von $CaCl_2$ und $2KHCO_3$ in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser. Das Calciumsalz befand sich in einer kleinen Krystallisirschale, die in eine grössere eingesetzt war, welche die Bicarbonatlösung enthielt; über beide Lösungen wurde mit Kohlensäure gesättigtes Wasser geschichtet. Durch allmählige Diffusion bildeten sich vereinzelte sehr kleine Kryställchen, die nach 4 Monaten die Grösse von 1 mm erreichten. Bemerkenswerth ist, dass sich das Calciumcarbonat auch in Gegenwart eines Sulfats oder Baryumsalzes bei der Krystallisation durch Diffusion ausschliesslich als Kalkspath, der sogar bis 18.77 % Baryumcarbonat enthalten kann, ausscheidet, während sonst jene Lösungsgenossen zur Bildung von Aragonit führen.

Nach A. Knop[1] wird ein Gemenge von Eisenvitriol und Kupfervitriol durch kohlensaure Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure als Kupferpecherz, d. i. als Gemenge von Eisenhydroxyd und Kupferhydroxydul, gefällt; durch weiter gehende Reduktion, die durch gleichzeitig gebildetes Eisenoxydulhydrat bewirkt wird, kann aus ihm gediegen Kupfer abgeschieden werden. Wenn man das frisch dargestellte Kupferpecherz in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure löst, diese Lösung mit groben Stücken von Kalkspath versetzt und längere Zeit (2—3 Wochen) stehen lässt, so scheiden sich aus der Lösung Krystalle von Rothkupfererz aus.

Durch die Lösungen reducirender Substanzen, wie Eisenvitriol, wird Gold und Silber in krystallinischem Zustand aus seinen Lösungen ausgeschieden.

Der durch diese Versuche gelieferte Nachweis, dass durch allmähliche Vereinigung von verschiedenen verdünnten Lösungen selbst die am schwersten löslichen Mineralverbindungen in deutlichen Krystallen sich ausscheiden, ist für die Erklärung ihrer Bildungsweise in der Natur von grösster Wichtigkeit; denn in der Erde circuliren ja die verschiedenartigsten verdünnten Lösungen, und die Annahme, dass viele der am schwersten löslichen Mineralien durch das Zusammentreffen solcher Lösungen entstanden seien, ist nach allen Erfahrungen durchaus zutreffend.

Wir haben früher schon gesehen, dass bei dimorphen Substanzen die Lösungsgenossen die Herausbildung dieser oder jener Modifikationen veranlassen; in ähnlicher Weise können sie den Wassergehalt der sich ausscheidenden Verbindungen beeinflussen, meist wohl in der Weise, dass aus gemischter Lösung wasserärmere Verbindungen entstehen als aus rein wässeriger Lösung.

Nachbildung durch Einwirkung von Lösungen auf feste Körper. Durch Einwirkung von Lösungen auf feste Körper bilden sich häufig schon bei niederer Temperatur und einfachem Atmosphärendruck neue

---

[1] N. Jb. 1861, 538.

Verbindungen. In ihrem Wesen ist diese Art der Krystallbildung nicht verschieden von der, die bei langsamer Diffusion von verdünnten Lösungen eintritt; durch die Einwirkung einer Lösung auf einen festen Körper geht ein Theil von diesem in Lösung und durch Wechselwirkung der beiden Lösungen scheidet sich die neue Verbindung aus; der Process ist hier wie da ein rein chemischer. Zur Nachbildung von Mineralien hat wohl Becquerel diese Methoden zuerst angewandt und gute Resultate damit erzielt, allerdings oft erst nach Jahre langer Dauer der Reaktion. Nach seinen Angaben[1] erhält man z. B. kohlensaures Blei wie das natürliche Weissbleierz krystallisirt, wenn man mehrere Monate hindurch auf Kalkstein eine Auflösung von Bleinitrat oder von Chlorblei einwirken lässt. Aragonit bildet sich, wenn man eine nicht zu verdünnte Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron auf Gyps einwirken lässt. Es wird demnach erklärlich, bemerkt Becquerel hierzu, warum sich der Aragonit in den Gyps- und Salz-führenden Schichten, wie in Spanien, den Pyrenäen, Salzburg, Sicilien u. s. w. findet, in denen sich die zu seiner Bildung nöthigen Bedingungen vorfinden. Wasserhaltige und wasserfreie Kieselsäure, letztere in der Form von Quarz neben Kalkspath, erhielt Becquerel[2], indem er Gyps in eine sehr verdünnte Lösung von kieselsaurem Kali brachte und das Gefäss an der Luft stehen liess.

Kalkstein in Berührung mit einer Lösung von Kupfernitrat führt nach Versuchen von Becquerel zunächst zur Bildung von basisch salpetersaurem Kupfer, Gerhardtit $(Cu{\cdot}OH)NO_3.Cu(OH)_2$; dies, in eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gebracht, wird in Malachit umgewandelt. Debray hat durch ähnliche Reaktion Gerhardtit und Kupferlasur nachgemacht; er liess in geschlossenem Gefäss eine Lösung von Kupfernitrat auf ein Stück Kreide einwirken, wodurch sich zunächst wieder Gerhardtit und doppeltkohlensaurer Kalk bildete, aus denen schliesslich Kupferlasur hervorging. Beide Verbindungen sind später von L. Michel[3] auf demselben Wege in schönen Krystallen erhalten worden.

Aus einer Lösung von Kupferchlorid fällt Kalkspath Kupfercarbonat wohl als Malachit aus und es bilden sich unter Erhaltung der Kalkspathform Pseudomorphosen von Malachit nach Kalkspath[4]. Krystalle von Atacamit, die längere Zeit in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron liegen, gehen in Malachit über[5]. Wenn Kalkspath längere Zeit in einer Lösung von Kupfer-

[1] Vergl. u. a. Journ. f. prakt. Chem. **56**, 471. 1852.
[2] C. r. **36**, 209. Journ. f. prakt. Chem. **59**, 7. 1853.
[3] Bull. min. 1890, 139.
[4] Nach Präparaten von A. Knop im mineralogischen Institut der Universität Giessen. Auch von Sorby dargestellt, vergl. Blum, Pseudomorphosen. 3. Nachtrag. S. 11.
[5] G. Tschermak, T. M. M. 1873. S. 41.

chlorür liegt, so wird er gelöst und an seine Stelle Kupferoxydul ausgeschieden unter Erhaltung der Kalkspathform[1]. Kalkspath fällt aus einer Lösung eines Eisensalzes unlösliches Eisenhydroxyd, im Augenblick der Fällung mag wohl $FeCO_3$ entstehen, es tritt aber an der Luft sofort Oxydation ein; aus der Lösung eines Mangansalzes entsteht ein analoger Manganniederschlag, aber erst dann, nachdem der Manganlösung etwas Eisenlösung zugesetzt war, aus reiner Manganlösung erfolgt kein Niederschlag[2]. In einer Lösung von Eisenchlorür tritt an die Stelle von Kalkspath nach Sorby[3] Eisenspath, und in einer Lösung von Chlorzink bildet sich aus Kalkspath eine Pseudomorphose von Zinkspath.

Wird kohlensaurer Kalk mit einem Ueberschuss von Arsensäure digerirt, so bilden sich, wie Debray[4] gefunden hat, Krystalle von arsensaurem Kalk, deren Wassergehalt mit der Temperatur wechselt; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die dem Haidingerit ($HCaAsO_4 \cdot H_2O$) entsprechende Verbindung; viele andere Phosphate und Arseniate erhielt Debray[4], indem er bei verschiedener Temperatur Phosphorsäure und Arsensäure auf die Carbonate von Kalk, Magnesia, Mangan und Zink und andere Eisen- und Kupfersalze einwirken liess.

Diese Versuche zeigen, dass Kalkspath durch Lösungen leicht verdrängt werden kann und andere Verbindungen an seine Stelle treten können.

Brochantit $(Cu \cdot OH)_2SO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ kann nach Becquerel mit grösster Leichtigkeit erhalten werden, wenn man ein Stück von porösem Kalkstein mehrere Monate hindurch mit einer gesättigten Auflösung von Kupfervitriol in Berührung lässt. Dasselbe Mineral neben Bleivitriol hat später St. Meunier[5] dadurch nachgemacht, dass er Stücke von Bleiglanz in einer nicht sehr concentrirten Lösung von Kupfervitriol 11 Monate lang liegen liess; aus Kaliumbichromat und Bleiglanz erhielt derselbe Melanochroit. Die Bildung von Bleivitriol neben Chlorblei hat Becquerel beobachtet, als er eine Lösung von Kupfervitriol und Chlornatrium 7 Jahre lang auf Bleiglanz hatte einwirken lassen; die Entstehung dieser Verbindungen schreibt Becquerel dem Auftreten schwacher elektrischer Ströme zu. Manross erhielt Bleivitriol aus Chlorblei, das er längere Zeit in Kaliumsulfat eingetaucht hängen liess. Auch die saure Lösung von Eisenvitriol, wie sie durch Oxydation von Schwefelkies entsteht, greift den Bleiglanz stark an unter Bildung von Bleisulfat[6].

[1] Nach Präparaten von A. Knop im mineralogischen Institut der Universität Giessen. Auch von Sorby dargestellt, vergl. Blum, Pseudomorphosen. 3. Nachtrag. S. 11.

[2] St. Meunier, C. r. **111**, 661—664. 1890.

[3] Sorby, Journ. f. prakt. Chemie **83**, 126. Vergl. Blum, Pseudomorphosen. 3. Nachtrag. S. 11.

[4] Ann. Chim. 3. Ser. **61**, 419. 1861.

[5] C. r. **86**, 686. 1878. [6] Jannettaz, Bull. geol. [3] **3**, 310. 1875.

Schwerspath, der Monate lang in einer Auflösung von Soda bei 150° C. gelegen hatte, war nach dieser Zeit unter Beibehaltung der Krystallform in Witherit umgewandelt worden[1].

Bildung von Bleiglanz beobachtete C. Dölter[2] in einer Glasröhre, die mit Chlorblei, Schwefelwasserstoffwasser und etwas kohlensaurem Natron angefüllt war und 5 Monate lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelegen hatte. Bei Abwesenheit von kohlensaurem Natron bildeten sich dagegen keine Krystalle, so dass es scheint, ols ob dieses unter den gegebenen Umständen die Krystallbildung erleichtere. Unter Anwendung höherer Temperatur konnte er noch viele andere Schwefelverbindungen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser darstellen (vergl. S. 266).

Bei gewöhnlichem Druck und niederer Temperatur können durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf feste Körper nur dann krystallisirte Verbindungen erzeugt werden, wenn die Reaktion sehr langsam verläuft, die Lösungen, welche aus den festen Körpern gebildet werden, also sehr verdünnt sind, und zur Erleichterung der Krystallisation kohlensaures Natron zugesetzt wird; sehr verdünnte Lösungen ergeben sich ohne weiteres, sobald nur sehr schwer lösliche Körper angewendet werden; die Reaktion wird noch weiter verzögert, wenn die Lösungen sich in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff befinden, statt dass dieser direkt eingeleitet wird. Auf diese Weise hat C. Dölter[3] aus Chlorsilber Krystalle von Silberglanz, aus Chlorblei solche von Bleiglanz, aus Chlorsilber und Antimonchlorid Rothgültigerz und Stephanit nachgemacht.

Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Rothkupfererz wird dies zu gediegen Kupfer reducirt[4], Kupferglanz in ziemlich concentrirte Salzsäure gelegt, geht nach kurzer Zeit in blauen Covellin (CuS) über[5], während Kupfer als Chlorür in Auflösung geht; Kupferkies, auf dieselbe Weise behandelt, geht gleichfalls in Covellin über, die Umwandlung geht aber langsamer vor sich[6].

Als Neubildung hat man Kryställchen von Kupferkies in den kupfernen Röhren gefunden, durch welche das Thermalwasser der Margaretheninsel bei Pest geleitet wurde[7], ebenso Bleiglanz auf Bleiröhren der Therme von Bourbonne und andere Sulfide auf Münzen.

Dolomit lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur und unter einfachem

---

[1] Sorby, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 126.
[2] Z. Kr. **11**, 41. 1886.
[3] Allgem. Chem. Mineralogie S. 127.
[4] A. Knop, Neues Jahrb. f. Min. 1861. S. 548.
[5] A. Knop, ebenda S. 533 und nach Präparaten von A. Knop im mineralog. Institut der Universität Giessen.
[6] A. Knop, ebenda S. 562 u. 680.
[7] G. Tschermak, Mineralogie. 3. Aufl. S. 351.

Atmosphärendruck nach folgendem Verfahren[1] darstellen. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf kohlensauren Kalk wird eine wässerige Lösung eines schwefelhaltigen Calciumcarbonats, auf dieselbe Weise aus Magnesia alba und Ammoniumhydroxyd ein ähnliches Magnesiumsalz dargestellt. Beide werden in entsprechenden Mengen von 1 Calcium zu 1 Magnesium vereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur unter langsamen Zusetzen von Chlornatrium und Einleiten von Kohlensäure der Verdunstung überlassen. Sobald an der Oberfläche die ersten Kochsalzkrystalle auskrystallisiren, tritt eine geringe Ausscheidung von kohlensaurem Kalk und von kohlensaurer Magnesia ein, und erst später, wenn die Lösung nahezu verdunstet ist, bildet sich das dem Dolomit entsprechende Doppelsalz der beiden Carbonate.

Durch Wasser, in dem Chlornatrium enthalten ist, kann Plagioklas in Skapolith umgewandelt werden, indem eine Absorption des NaCl durch das Silicat stattfindet[2].

Nach Versuchen von Kuhlmann genügen sehr schwache Lösungen alkalischer Silicate, um weiche Kreide in ein Kalksilicat zu verwandeln, das Marmor ritzt[3].

Während in den bisher genannten Fällen die gelungenen Nachbildungen besonders in Hinsicht auf die natürliche Entstehungsweise und die Verwitterung vieler Mineralien werthvoll sind, gestatten andere einen Schluss auf die Constitution mancher Mineralverbindungen; dies gilt unter anderem von der Nachbildung von Kupferkies, wie sie von R. Schneider[4] durchgeführt ist. Lässt man auf die krystallisirte Verbindung $K_2Fe_2S_4$ unter Luftabschluss eine durch Ammoniak schwach alkalische Lösung von Kupferchlorür einwirken, so geht die Verbindung durch Austausch des Kaliums gegen Kupfer in das entsprechende Kupfersalz $CuFeS_2$ über, das alle wesentlichen Eigenschaften des Kupferkieses hat. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$K_2Fe_2S_4 + 2\,CuCl = Cu_2Fe_2S_4 + 2\,KCl.$$

Nach derselben Methode konnte R. Schneider aus einer Lösung von Kupferchlorür und der Verbindung $K_2Bi_2S_4$, eine dem natürlichen Kupferwismuthglanz[5] ($Cu_2Bi_2S_4$), aus derselben Verbindung und Silbernitrat eine dem Silberwismuthglanz[6] ($Ag_2Bi_2S_4$) entsprechende Verbindung darstellen.

Andere Versuche, durch Einwirkung einer Lösung auf Körper von bekannter Zusammensetzung neue Verbindungen darzustellen, um aus ihnen deren Constitution zu ermitteln, werden wir bei Besprechung der Constitution der Mineralien noch zu erwähnen haben.

---

[1] F. W. Pfaff, Beiträge zur Erklärung über die Entstehung des Magnesits und Dolomits. Neues Jahrb. IX. Beil.-Bd. S. 485—507. 1894.
[2] J. W. Judd, Min. Mag. **8**, 127—129. 1889.
[3] Wöhler u. Liebigs Ann. 1842 S. 220. Referat im N. Jb. 1844. S. 213.
[4] Journ. f. prakt. Chem. N. F. **38**, 569. 1888. Ref. im N. Jb. 1892, II. S. 399.
[5] Journ. f. prakt. Chem. N. F. **40**, 564. 1889.
[6] Journ. f. prakt. Chem. N. F. **41**, 414—424. 1890.

Krystallisation aus wässerigen Lösungen durch Elektrolyse. War schon bei einigen der oben aufgeführten Beispiele das Auftreten von elektrischen Strömen höchst wahrscheinlich, so sind in den folgenden Fällen die Krystalle zweifellos durch elektrolytische Processe abgeschieden.

W. Skey[1] hat gezeigt, dass verschiedene gut leitende Schwefelmetalle in Flüssigkeiten, mit denen sie sich oft in der Natur in Berührung finden, eine so starke elektromotorische Erregung erfahren, dass sie aus Metallsalzlösungen das Metall in zusammenhängender Form elektrolytisch ausscheiden können. Eine Säule, gebildet aus einem Stück Eisenkies und einem Stück Bleiglanz in Seewasser, scheidet Kupfer aus einer seiner schwefelsauren Lösungen aus. Folgendes ist die Volta'sche Spannungsreihe für eine Anzahl untersuchter Mineralien:

\+ Einfach-Schwefeleisen;
Einfach-Schwefelmangan als Manganblende;
Einfach-Schwefelzink als Zinkblende;
Zweifach-Schwefelzinn;
Halbschwefelquecksilber;
Schwefelsilber, chemisch bereitet;
Schwefelblei als Bleiglanz;
Halbschwefelkupfer als Kupferglanz;
Schwefeleisenkupfer als Kupferkies;
Zweifach-Schwefeleisen als regulärer Schwefelkies;
Dreifach-Schwefelantimon als Antimonglanz;
Schwefelgold;
Schwefelplatin;
Schwefeleisenarsen als Arsenkies;
— Graphit.

Unter den Metallen würde Zink noch über Einfach-Schwefeleisen, Silber zwischen Schwefelsilber und Bleiglanz, Platin zwischen Schwefelplatin und Arsenkies zu setzen sein.

Nach dem Vorgang von Skey gelang es E. Mering[2] durch Schwefelkies aus einer Silberlösung Silber in nadelförmigen Krystallen abzuscheiden. Ein durch Bleiglanz verunreinigter Schwefelkies schied das Silber zuerst in Blättchen, später in Nadeln ab. Aus der Lösung eines Wismuthsalzes wird durch Nickelkies Wismuth in sehr zierlichen dendritischen Gestalten ausgeschieden.

---

[1] Chem. News **23**, 255. Referat i. d. Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie für 1871. S. 122.

[2] Nach einem Referat in den Jahresber. über die Fortschritte der Chemie für 1889. S. 4.

Wenn Kupferstäbe zur Hälfte in eine Lösung von salpetersaurem Kupfer eintauchen, zur andern Hälfte mit Wasser bedeckt sind, so wird das Kupfer, soweit es in jener Lösung steht, von Kupferoxydulkrystallen bedeckt, die alle Eigenschaften von Rothkupfererz haben.

Wenn man über Schwefelquecksilber eine Lösung von Chlormagnesium giesst und durch beide Substanzen eine Bleiplatte hindurchgehen lässt, so bedeckt sich diese nach einigen Wochen mit Krystallen von Bleiglanz.

Vivianit ist von Becquerel[1] auf folgende Weise dargestellt worden: In einer Uförmig gebogenen Röhre wurde der eine Schenkel mit einer Lösung von Kupfervitriol gefüllt und ein Kupferstab hineingestellt, der andere mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron und in diese ein Eisenstab getaucht. Die beiden Flüssigkeiten wurden durch eine Schicht von feuchtem Thon getrennt. Wurde dann das Kupfer mit dem Eisen verbunden, so bedeckte sich allmählich das Eisen mit weissen, warzenförmigen Krystallen, welche, wie die von Vivianit, an der Luft sogleich blau wurden.

2. Mineralnachbildung unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur.

Ganz besonders gute, zahlreiche und mannigfaltige Nachbildungen von Mineralien aus wässerigen Lösungen sind durch die Anwendung von hoher, die Siedetemperatur des Wassers übersteigender Temperatur, die naturgemässig zugleich mit hohem Druck verbunden ist, erzielt worden. Da eine Lösung in einem offenen Gefäss nicht über ihren Siedepunkt hinaus erhitzt werden kann, so muss mit geschlossenen Gefässen gearbeitet werden, sobald die Temperatur der Lösung über ihren Siedepunkt hinaus gesteigert werden soll. Unter diesen Umständen übt aber der Wasserdampf einen mit der Temperatur steigenden Druck auf die Wände des Gefässes aus, dem bei einer Temperatur von 500—600° kein Material mehr Widerstand zu leisten vermag; in der Regel werden die Versuche bei Temperaturen, die zwischen 100 und 300° liegen, angestellt. Der Verschluss und das Material der Gefässe muss daher so beschaffen sein, dass es dem Druck Widerstand zu leisten vermag; je nach der Temperatur, die angewandt werden soll, werden zugeschmolzene Glasröhren, Flintenläufe, durchbohrte schmiedeeiserne Cylinder, oder endlich für die höchsten Temperaturen Röhren aus einer Legirung von Platin und Iridium benutzt. Der schwierige Verschluss der Oeffnung wird durch Zuschweissen oder durch aufgeschraubte Platten von Eisen, Kupfer oder Platin hergestellt.

Versuche, Mineralien in dieser Weise bei hoher Temperatur unter Druck nachzubilden, sind namentlich von Sénarmont, Daubrée, und in neuerer Zeit von Dölter und andern unternommen worden.

[1] Ann. chim. phys. **54**, 149.

1) Elemente. Kupfer und Silber werden nach einer Beobachtung von Sénarmont metallisch ausgeschieden, wenn ihre Lösungen mit irgend einer oxydirbaren Substanz auf 150—250° erhitzt werden. Die Substanz wird oxydirt auf Kosten der Metallverbindungen, die reducirt werden.

Dass unter starkem Druck aus geschmolzenem Eisen oder Silber, das Kohlenstoff enthält, Diamant krystallisiren kann, haben wir schon an anderer Stelle (S. 251) gesehen. Wird in Wasser gelöste schweflige Säure in zugeschmolzenem Rohr auf 170—180° erhitzt, so wird sie zu Schwefel und Schwefelsäure zersetzt[1].

2) Schwefel- u. s. w. Verbindungen und Sulfosalze hat zuerst Sénarmont[2] in grösstem Maassstabe aus Lösungen bei erhöhter Temperatur und Druck dargestellt. Er wollte durch seine Versuche zeigen, dass die in den Erzgängen auftretenden Mineralien aus wässerigen Lösungen abgesetzt sein könnten, und wählte daher nur solche Reagentien, die auch in der Natur vorkommen. In der That gelang es ihm, aus kohlensauren Alkalien, Schwefelalkalien, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, also den gewöhnlichsten Bestandtheilen der Thermalquellen, bei einer Temperatur von 100—350° und dem entsprechenden Druck 29 Mineralien, darunter neben den schon genannten Metallen und vielen Schwefelverbindungen auch Carbonate, Sulfate, Oxyde und Fluoride, also die in den Erzgängen häufigsten Verbindungen darzustellen.

So hat Sénarmont schöne Krystalle von Realgar bekommen, indem er gefälltes Schwefelarsen (AsS oder As_2S_3) mit doppeltkohlensaurem Natron in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf etwa 150° erhitzte; hierdurch wurde die Substanz gelöst und krystallisirte beim Erkalten in der Form des Realgar. Auf dieselbe Weise erhielt er aus gefälltem Schwefelantimon Krystalle von Antimonglanz, aus Schwefelwismuth mit Schwefelkalium Wismuthglanz. Amorphes Schwefelzink, das in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer unter Druck gesättigten Lösung von Schwefelwasserstoff erhitzt wurde, krystallisirte in der Form von Zinkblende, Schwefelblei in der von Bleiglanz; undeutlich krystallisirte auf diese Weise Schwefelkies und Kupferkies; etwas besser wieder Arsenkies bei Einwirkung von überschüssigem doppeltkohlensauren Natron auf gefälltes Schwefelarseneisen bei 300—350°; auf dieselbe Weise wurden aus Schwefelarsensilber rothe durchsichtige Krystalle von lichtem Rothgültigerz und aus Schwefelantimonsilber deutliche skalenoëdrische Krystalle von dunklem Rothgültigerz erhalten. Ausserdem wurden aus den entsprechenden Oxydulsalzen und Schwefelkalium die Verbindungen von

[1] C. Geitner, Ann. d. Chem. u. Pharm. **129,** 350. 1864.

[2] H. de Sénarmont, Sur la formation artificielle, par voie humide, de quelques espèces minérales qui ont pu se produire dans les sources thermales sous l'influence combinée de la chaleur et de la pression. C. r. **38,** 693. Ann. de chim. et de phys. [3] **30,** 129—146. 1850; **32,** 129—175. 1851.

Manganblende (MnS), Hauerit (MnS_2), Nickelkies, Kupferglanz, Schwefelkies und Kupferkies dargestellt, aber nur in der Form eines feinen Pulvers.

Becquerel hat Täfelchen von Silberglanz bekommen, indem er Silbernitrat und Schwefelalkalien bei 100—150° auf einander einwirken liess. Zur Erhöhung des Drucks beschickte er die Röhren mit Aether und Schwefelkohlenstoff.

Nach der von Sénarmont mit so grossem Erfolg angewandten Methode hat später C. Dölter[1] Schwefelverbindungen dargestellt mit dem Unterschied, dass er die Reaktionen meist bei einer unter 100° liegenden Temperatur vor sich gehen und die Dauer der Reaktion auf mehrere Tage oder Wochen sich erstrecken liess. Als Ausgangsprodukt dienten ihm häufig statt gefällter Verbindungen Mineralien, die einen Bestandtheil der darzustellenden Verbindung enthielten. So bildeten sich aus Weissbleierz, das in einer geschmolzenen Glasröhre mehrere Tage lang im Wasserbad bei 80—90° mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt war, kleine Würfel von Bleiglanz; auf dieselbe Weise bildeten sich aus Eisenspath, Magneteisen oder Eisenglanz Würfelchen von Schwefelkies, aus Quecksilber Kryställchen von Zinnober, aus Malachit Täfelchen von Covellin (CuS), aus Rothkupfererz bei gelinder Erwärmung Kupferglanz. Ein Pulver von der Zusammensetzung des Magnetkieses[2] ($Fe_{11}S_{12}$) bildete sich, als Eisenchlorür mit Wasser, das kohlensaures Natrium enthielt und mit H_2S gesättigt war, in einem mit Schrauben verschlossenen Gewehrlauf bei einer Temperatur von 250° 14 Tage lang erhitzt wurde.[2] An anderer Stelle[3] giebt C. Dölter an, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Chlorsilber und antimonsaurem Kali (oder auch antimoniger Säure) unter Zusatz von kohlensaurem Natron in zugeschmolzenen Röhren bei 80—150°, je nach der angewandten Menge von Chlorsilber, Miargyrit ($Ag_2S{\cdot}Sb_2S_3$) nur einmal, dunkles Rothgültigerz ($3Ag_2S{\cdot}Sb_2S_3$) am leichtesten, und Stephanit ($5Ag_2S{\cdot}Sb_2S_3$) erhalten zu haben.

E. Weinschenk[4] hat ein besonderes Mittel angewendet, um eine Schwefelwasserstoffatmosphäre mit hohem Druck zu erzeugen. Er bediente sich hierzu des Rhodanammoniums, das bei höherer Temperatur zu Schwefelharnstoff sich umlagert, der unter Wasseraufnahme zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerfällt und eine Schwefelwasserstoffatmosphäre mit hohem Druck zu erzeugen gestattet, wenn das Ammoniak durch irgend eine Säure gebunden

---

[1] Z. Kr. **11**, 29. 1886.
[2] T. M. M. **7**, 535. 1886.
[3] Allgem. chem. Mineralogie S. 152.
[4] Z. Kr. **17**, 495. 1890.

wird. Indem also ein Gemisch von Rhodanammonium, einem Metallsalz, Essigsäure und Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 230—250° einige Stunden lang erhitzt wurde, konnte Bleiglanz, Silberglanz, Covellin, Zinnober, Antimonglanz, Auripigment, Troilit, Millerit, Manganblende und andere nachgemacht werden, alle in kleinen, mit den natürlichen übereinstimmenden Kryställchen.

Wird Eisenoxyd oder Basaltpulver mehrere Tage lang mit schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, so bilden sich nach Versuchen von C. Geitner[1] krystallinische Krusten von Schwefeleisen, die sich wie Schwefelkies verhalten und Würfel- und Oktaëderflächen erkennen lassen. Wird Schwefel mit Wasser ebenso behandelt, so bildet sich Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure.

3) Oxyde. Wohl das erste unter Anwendung von Druck nachgemachte Mineral ist der Quarz, den Schafhäutl[2] schon im Jahre 1845 erhielt, als er gefällte Kieselsäure 8 Tage lang im papinianischen Topf erhitzte; seitdem ist Quarz oft nachgemacht worden. Sénarmont erhielt ihn durch allmähliches Erhitzen einer Lösung von gallertartiger Kieselerde in kohlensäurehaltigem Wasser auf 200—300°. Nach Daubrée entsteht aus Glas bei Einwirkung von Wasserdampf bei einer Temperatur von 400—500° Quarz, neben einem Augit und einem zeolithischen Mineral; Wasser, welches Alkalisilicate aufgelöst enthält, wie das aus den Quellen zu Plombières, scheidet nach Angabe von Daubrée allein schon durch den Einfluss der Wärme und ohne Mitwirkung eines chemischen Reaktionsmittels Quarzkrystalle aus. W. Bruhns[3] hat gefunden, dass Quarzkrystalle bei Gegenwart von Fluor ausserordentlich leicht zu erhalten sind; es bedarf einer nur zehnstündigen Einwirkung von Wasser mit etwas Fluorammonium auf Glaspulver oder auf amorphe wasserhaltige oder wasserfreie Kieselsäure bei 300°, um deutliche Quarzkrystalle darzustellen.

Friedel und Sarasin[4] haben Kieselsäure in der Form von Tridymit krystallisirt erhalten durch Erhitzen von gallertartiger Kieselsäure mit alkalischen Lösungen in geschlossenen Röhren bis zur beginnenden Rothgluth, bei weniger starkem Erhitzen bildete sich Quarz. K. von Chrustschoff[5] hat wässerige dyalisirte Kieselsäure im zugeschmolzenen Rohre 10—14 Tage lang erhitzt und in dem Niederschlag Kryställchen mit der Form des Quarzes nachgewiesen. Als W. Bruhns (l. c.) Mikroklin im Platinrohr 53 Stunden lang mit wässeriger Flusssäure auf 300° erhitzt hatte, fand er an den Wänden 0.05—0.1 mm grosse Krystalle von Tridymit.

---

[1] L. A. **129**, 350. 1864. Die gleiche Beobachtung hat übrigens lange vorher Bunsen mitgetheilt. Vergl. unten S. 285.
[2] Münchener gelehrte Anzeiger 1845. S. 557.
[3] N. Jb. 1889, II, 62. [4] Bull. min. **2**, 113. 1879.
[5] T. M. M. **4**, 536. 1882.

Rutil hat Sénarmont dargestellt, indem er gefällte amorphe TiO_2 bei Gegenwart von mit CO_2 gesättigtem Wasser auf 200° erhitzte.

Eisenoxyd wurde von Sénarmont auf nassem Wege wasserfrei, indess nie bestimmt krystallinisch erhalten, indem er eine Eisenchloridlösung während längerer Zeit auf kohlensauren Kalk oder kohlensaures Natron bei etwa 300° einwirken liess; selbst bei 160—180° trat dieser Erfolg ein, wenn die Einwirkung bei dieser Temperatur 8 Tage lang dauerte. Unter denselben Umständen wurde Eisenoxydhydrat entwässert, welches in reinem Wasser oder in gesättigten Lösungen von Chlornatrium oder Chlorcalcium suspendirt war. Wird dagegen dem Wasser eine Spur Fluorammonium zugesetzt, so erhält man, wie W. Bruhns (l. c.) gefunden hat, unter im übrigen gleichen Umständen Krystalle von Eisenglanz. Schwieriger gelingt die Nachbildung von Titaneisen. Bei dem Versuche von Bruhns wurde feingepulvertes metallisches Eisen, dem ein wenig geglühtes Eisenoxyd zugesetzt war, mit amorpher Titansäure gemengt, 24 Stunden lang im Platinrohr mit Flusssäure auf 270—300° erhitzt. Neben hexagonalen Blättchen von Titaneisen bildeten sich Oktaëder von Magneteisen. Blassbläuliche Krystalle von Korund bilden sich nach W. Bruhns (l. c.), wenn frischgefällte oder geglühte Thonerde im Platinrohr mit Wasser, das eine Spur Fluorammonium enthält, 10 Stunden lang auf 300° erhitzt wird. In allen diesen Fällen spielt wieder Fluorammonium die Rolle als Mineralbildner, indem es die Krystallisation der Substanzen befördert oder herbeiführt.

G. Friedel[1] erhielt bei 16- bis 18stündigem Einwirken von Natronlauge auf amorphe Thonerde bei 450—500° gleichzeitig Korund und Diaspor; bei noch höherer Temperatur entstand nur Korund, bei 400° und darunter ausschliesslich Diaspor; bei der Einwirkung von Natronlauge auf Magnesia bei 400° bilden sich hexagonale, bis 2 mm grosse Lamellen von Brucit. Durch Erhitzen einer Lösung von $MnCl_2.H_2O$ mit Kalilauge bilden sich Krystalle von Pyrochroit ($Mn(OH)_2$)[2].

4) Haloidsalze. Als Sénarmont frisch gefälltes gallertartiges Fluorcalcium mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron in einer zugeschmolzenen Glasröhre 60 Stunden lang bis auf 260° erhitzte, verwandelte es sich in eine sandartige Masse, die aus mikroskopischen oktaëdrischen Krystallen bestand mit den Eigenschaften des Flussspaths. Becquerel hat Krystalle von Chlorsilber erhalten, indem er Salzsäure bei einer Temperatur von 100—150° im geschlossenen Gefäss auf eine Silberplatte einwirken liess; bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure erhielt er Bromsilber oder Jodsilber. Debray hat Atacamit krystallisirt erhalten durch Erhitzen

[1] Bull. min. **14**, 7—10. 1891.

[2] A. af Schultén, Referat im N. Jb. 1890, I. S. 231.

einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit einer Chlornatriumlösung auf 100°, Friedel hat schöne Krystalle von Atacamit erzielt, indem er eine Lösung von Eisenchlorid bei 250° auf Kupferoxydul einwirken liess. Wenn Kryolithpulver einen Monat lang mit Chlorcalciumlösung bei 100° behandelt wird, so ändert sich die Zusammensetzung derart, dass sie nachher mit der des Pachnolith fast übereinstimmt[1].

5) Carbonate. Manche Carbonate können aus einer Lösung durch Verdunstung des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur und einfachem Atmosphärendruck dargestellt werden, andere sind aus Lösungen bisher nur bei hoher Temperatur und unter Luftabschluss krystallisirt erhalten worden, besonders solche, die durch Oxydation leicht zersetzt werden, wie kohlensaures Eisen- und Manganoxydul. So hat Sénarmont durch Erhitzen von Eisenvitriol, Natriumcarbonat und etwas Wasser auf 150° Eisenspath nachgemacht; dasselbe Resultat erzielte er durch Erhitzen von Eisenchlorür mit Stückchen von Kalkspath auf 130—200°. Nach derselben Methode hat er aus Manganchlorür und Natriumcarbonat oder Kalkspath Manganspath in Form eines krystallinischen weissen oder schwach rosenrothen Pulvers erhalten; ebenso aus Zinkchlorid und Kalkspath Zinkspath, aus Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumcarbonat Magnesit u. s. w. In ähnlicher Weise ist Dolomit[2] wiederholt nachgemacht worden, von v. Marlet durch Erhitzen einer Bittersalzlösung mit kohlensaurem Kalk auf 200°, ebenso von Fovre und Marignac durch Erhitzen von Kalkspath mit einer Lösung von Magnesiumchlorid auf ca. 200° (wobei sich gleichzeitig Magnesit bildete), von Hoppe-Seyler[3] durch Erhitzen von Kalkspath mit einer Lösung von Magnesiumbicarbonat auf 100°; es bildete sich um so mehr Dolomit, je höher die Temperatur stieg. — Wird ein Niederschlag von Baryumcarbonat (aus $BaCl_2$ und $(NH_4)_2CO_3$) in destillirtem Wasser suspendirt und diese Flüssigkeit bei einem Druck von mindestens sechs Atmosphären mit luftfreiem Kohlensäuregas gesättigt, so löst sich ein Theil des Carbonats auf, und aus der Auflösung scheidet sich nach R. Wagner[4] beim Kochen oder beim Stehen an der Luft ein krystallinisches aus Witherit bestehendes Pulver aus. Aus einer auf dieselbe Weise dargestellten Lösung von Zinkcarbonat, scheidet sich unter denselben Umständen amorphes basisches Zinkcarbonat aus.

Wird amorphes, frisch gefälltes Calciumcarbonat mit Chlorammoniumlösung in zugeschmolzenem Rohre wiederholt bis auf 180° erhitzt, so wird das Cal-

---

[1] J. Lemberg, Z. g. G. **28**, 619. 1876.
[2] Vergl. auch Bourgeois und Traube, Bull. min. **15**. Dargestellt aus den Chloriden, Kaliumcyanat und Wasser bei 130°.
[3] Z. g. G. **27**, 495. 1875.
[4] Journ. f. prakt. Chem. **102**, 234. 1867.

ciumcarbonat krystallinisch[1] und kann nach Retgers[2] in $^1/_2$ mm grossen scharfen Kalkspathrhomboëdern erhalten werden.

6) Borate. A. de Gramont[3] erhitzte in geschlossenen Röhren drei Tage lang 1 Theil borsaures Natron mit 2 Theilen Chlormagnesium und einer kleinen Wassermenge auf 275—280°. Neben amorphem Magnesiumborat hatten sich kleine Krystalle von Boracit gebildet, die die Eigenschaften des natürlichen besassen, auch wie dieser doppelbrechend waren.

7) Sulfate. Nachdem Sénarmont frisch gefälltes Baryumsulfat mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron oder verdünnter Salzsäure 60 Stunden bei 250° erhitzt hatte, schieden sich an den Wänden mikroskopische Kryställchen aus, die die Form von Schwerspath hatten. Hoppe-Seyler[4] hat gezeigt, dass Anhydrit sich bildet, wenn Gyps mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Chlorcalcium in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 125—130° erhitzt wird.

8) Phosphate und Arseniate. Apatit ist von Debray[5] nachgemacht worden durch Erhitzen von saurem phosphorsauren Kalk mit einer Lösung von Chornatrium auf 250°; ebenso Pyromorphit aus einem feuchten Gemenge von saurem phosphorsauren Blei und Chlorblei. E. Weinschenk[6] erhielt regelmässig ausgebildete und verhältnissmässig grosse Apatitkrystalle aus einem Gemenge von Chlorcalcium, Ammoniumphosphat und überschüssigem Chlorammonium, das wenige Stunden lang auf 150—180° erhitzt wurde. Durch Ersatz des Chlorcalciums durch Chlorblei und andere Chloride konnte er Pyromorphit, Eisenapatit, Strontiumapatit und andere Chlorphosphate, und ebenso durch Ersatz des Phosphats durch das Arseniat oder Vanadinat die entsprechenden Chloroarseniate und -vanadinate, unter andern Mimetesit und Vanadinit darstellen. Wasserhaltige Verbindungen von der Krystallform und Zusammensetzung des Libethenit und Olivenit erhielt Debray[7], als er phosphorsauren oder arsensauren Kalk und salpetersaures Kupfer bei 150° bis 160° auf einander einwirken liess; Ch. Friedel und E. Sarasin[8] erhielten dieselben Verbindungen in verhältnissmässig grossen Krystallen durch Erhitzen von Kupfercarbonat mit einer Lösung von Phosphorsäure oder Arsensäure auf 150—180°.

Krystalle von der Zusammensetzung des Strengit ($Fe_2P_2O_8.4H_2O$) erhielt A. de Schulten[9] durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von

---

[1] Bourgeois, C. r. **103**, 1088. 1886.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 230. 1890.
[3] C. r. **111**, 43—44. Bull. min. **13**, 252—255. 1890.
[4] Journ. f. prakt. Chem. **58**, 55. 1852.
[5] Ann. Chim. 3. Serie t. 61. S. 419. 1861.
[6] Z. Kr. **17**, 489. 1800. [7] Ann. Chim. 3. Serie t. 61, S. 419. 1861.
[8] Chem. Centralblatt 1892, I. 864.
[9] C. r. **100**, 1522. 1885.

Eisenchlorid in Wasser mit einer Phosphorsäurelösung vom specifischen Gewicht 1·578 im geschlossenen Rohre auf 180—190°. In der Form aber weichen die Krystalle von der des Strengits ab, indem sie monoklin sind und nicht, wie jener, rhombisch. L. Bourgeois und Verneuil[1] haben Eisen bei einer Temperatur von 140—150° mit concentrirter Arsensäure behandelt und Kryställchen bekommen, die in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Skorodit übereinstimmen.

9) Silicate. Die ersten Versuche über die Wirkung des überhitzten Wassers bei der Bildung von Silicaten hat A. Daubrée[2] angestellt und hierbei die Bildung von Diopsid neben Quarz und einem zeolithischen Mineral beobachtet, als Glas mit Wasser in einem Flintenlauf auf 400—500° erhitzt worden war, einer Temperatur, bei der Wasserdampf einen Druck von etwa 1000 Atmosphären ausübt; auch Wollastonit hat sich hierbei wahrscheinlich gebildet.

Friedel und Sarasin[3] haben Orthoklas auf nassem Wege dargestellt, indem sie ein Gemenge von Kaliumsilicat, gefälltem Ammoniumsilicat und Wasser in einer mit Platin bekleideten Eisenröhre bei Rothgluth 36 Stunden lang auf einander einwirken liessen; bei einem Versuch[4], Albit durch Erhitzen von kieselsaurem Natron und gefällter kieselsaurer Thonerde darzustellen, bildete sich lediglich Analcim in überaus scharfen Ikositetraëdern; die angewandte Temperatur war 400°. Bei Anwendung grösserer Menge von kieselsaurem Natron und Erhöhung der Temperatur auf 510° entstand dagegen Albit, in klinopinakoidal-tafelförmigen Kryställchen. Es gelang nicht, durch Zusatz von KCl einen Kalinatronfeldspath zu gewinnen, Orthoklas und Albit bildeten sich immer getrennt neben einander.

F. Fouqué und Michel Lévy[5] haben ein Gemenge von Orthoklas, Biotit und Magneteisen dadurch bekommen, dass sie Wasser bei Rothgluth auf ein Granitglas, dargestellt durch Schmelzen von Granit, einwirken liessen. Sie benutzten hierbei eine Röhre aus einer Legirung von Platin mit 10 % Iridium, weil dies das einzige Material war, das dem enormen Druck Widerstand zu leisten vermochte. Trotzdem war das Wasser bei beendetem Versuch verschwunden. K. v. Chrustschoff[6] giebt an, dass sich aus einer Mischung wässeriger, durch Dialyse dargestellter Lösungen von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, von Kalkwasser, den Hydraten von Magnesia und Eisenoxydul und etwas Kali-Natronlauge während eines dreimonatlichen Erhitzens auf 550° Krystalle von Hornblende neben solchen von Quarz, Adu-

[1] Bull. min. **3**, 32. 1880.
[2] Vergl. Experimentalgeologie. S. 135.
[3] Bull. min. 1879, 158; 1881, 71.
[4] Chemisches Centralblatt 1892, I. 865.
[5] C. r. **113**, 283. 1891.
[6] C. r. **112**, 677. 1891. N. Jb. 1891, II. 86.

lar und einem diopsidartigen Pyroxen abgeschieden haben. Durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von borsaurem Natron mit Kalksilicat auf ca. 400° hat A. de Gramont[1] Datolith nachgemacht; es wäre dies bis jetzt das einzige borhaltige Silicat, dessen Nachbildung gelungen ist. Friedel und Sarasin[2] gelang die Darstellung von Topas durch Erhitzen von Kieselflusssäure mit einem Gemenge von Kieselerde und Thonerde oder mit gefälltem Thonerdesilicat bei Gegenwart von Wasser und bei einer Temperatur von ungefähr 500°; die Kryställchen hatten die Form mancher sibirischer Topase.

Ch. und G. Friedel[3] erhielten durch Einwirkung von Kali und Kieselsäure auf Muscovit in wässeriger Lösung bei etwa 500° in einem mit Platin ausgekleideten Eisenrohr Krystalle von Orthoklas, die sanidinähnliches Aussehen hatten, und messbare Individuen, welche die chemische Zusammensetzung des reinen Kalileucits besassen, aber quadratische Form hatten. Auch durch direktes Erhitzen eines Gemenges von frisch gefällter Kieselsäure und Thonerde mit Kali, in den stöchiometrischen Verhältnissen des Leucits in wässeriger Lösung bei ganz dunkler Rothgluth, erhielten die genannten dieselben quadratischen Krystalle, bei einem Versuch indessen Ikositetraëder. Durch Einwirkung von Aetznatron und Chlornatrium auf Kaliglimmer im geschlossenen Rohr bei etwa 500° erhielten dieselben reguläre Kryställchen von Sodalith, während bei Abwesenheit von Chlornatrium unter übrigens gleichen Umständen Nephelin sich bildete. Durch Einwirkung von Kalk und Chlorcalcium auf Glimmer unter denselben Verhältnissen bildeten sich grosse Krystalle von Anorthit. Durch Erhitzen einer Mischung von Glimmer und Soda mit Wasser bis auf 500° bildete sich Cancrinit[4].

C. Dölter hat flache Andalusitkrystalle durch mehrere Wochen mit kohlensaurem Kali und Fluorkalium bei 250° behandelt und deutliche Glimmerblättchen, weissen Kaliglimmer, erzielt[5].

Leichter als wasserfreie können wasserhaltige Silicate, Zeolithe, nachgemacht werden, weil sie keine so hohe Temperatur und keinen so hohen Druck erfordern. Viele Zeolithe sind überhaupt in stark erhitztem Wasser löslich und krystallisiren beim Erkalten wieder aus; das bekannteste Beispiel hierfür ist Apophyllit. Wöhler hat schon im Jahre 1848 gewusst, dass, wenn gepulverter Apophyllit mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 180° erhitzt wird, er sich löst und beim Erkalten in Krystallen sich abscheidet. Später hat C. Dölter[6] diese Versuche in grösserem Umfang wiederholt und

[1] C. r. **113**, 83. 1891.
[2] Bull. min. **10**, 169. 1887 und Chemisches Centralblatt 1892, I. 865.
[3] Bull. min. **13**, 129, 182, 233 u. 238. 1890.
[4] Bull. min. **14**, 71. 1891.
[5] Allgem. chem. Mineralogie. S. 207.
[6] N. Jb. 1890, I. 118—139.

gefunden, dass nicht nur Apophyllit, sondern die meisten Zeolithe, speciell Chabasit, Heulandit, Natrolith und Skolezit in reinem und besonders in kohlensäurehaltigem Wasser bei 120—160° löslich sind und beim Erkalten krystallisirt sich ausscheiden. Auch in flüssiger Kohlensäure lösen sich manche bei sehr wenig erhöhter Temperatur (25—30°) auf.

Dieselben und andere Zeolithe lassen sich auch aus Lösungen, die ihre Bestandtheile in Form von Kieselsäure, Thonerde, kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Natron enthalten, nachmachen, wenn diese in verschlossenen Röhren auf eine Temperatur von 130—190°C. erhitzt werden; so gelingt besonders leicht die Nachbildung von Analcim, aber auch die von Chabasit und Heulandit.

„Alles zusammen genommen erkennt man aus den vorstehenden Versuchen, dass das überhitzte Wasser einen sehr energischen Einfluss auf die Silicate ausübt; es löst viele auf, zersetzt gewisse vielbasische Verbindungen und lässt neue mit und ohne Hydratwasser entstehen; endlich lässt es diese neuen Silicate weit unter ihrem Schmelzpunkte auskrystallisiren. Die bei diesen Spaltungen in Freiheit gesetzte Kieselsäure scheidet sich in Form von krystallisirtem Quarz aus“ [1].

V. Nachbildung von Mineralien durch Druck auf trockenem Wege.

Aus Versuchen, die W. Spring [2] angestellt hat, scheint hervorzugehen, dass lediglich durch Druck, unter Ausschluss jeder Flüssigkeit, chemische Reaktionen herbeigeführt werden können; sie sollen jedoch nur dann eintreten, wenn eine Verbindung entstehen kann, deren Volumen kleiner ist als die Volumina der reagirenden Stoffe waren. So verbanden sich Kupferspäne und grobes Schwefelpulver bei 5000 Atmosphären Druck zu krystallinischem Kupferglanz. Eine Mischung von Quecksilberchlorid und Kupferspänen setzte sich bei einem Druck von 5000 Atmosphären in Kupferchlorid und Quecksilber um. Aus Silber und Schwefel bildete sich unter Druck Schwefelsilber (Ag_2S), aus Blei und Schwefel Schwefelblei (PbS).

Die Menge der neuen Verbindung hängt von der Grösse der Oberfläche und der Dauer der Berührung ab, so dass sie grösser wird, wenn die gepresste Masse mehrmals neu gepulvert und gepresst wird oder lange Zeit bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ruhig liegen bleibt. So wurde feines, bei 160° getrocknetes Pulver von $BaSO_4$ (1 Theil) und Na_2CO_3 (3 Theile) innig gemischt

[1] Daubrée, Experimentalgeologie. S. 138.

[2] W. Spring, Bulletins de l'Acad. roy. des sciences etc. de Belgique [2] **49**, 323—379. 1880. Referat im N. Jb. 1882, I. 42. B. B. **15**, 595—597. 1882. Bull. de la soc. chim. de Paris **41**, 488 u. 492. 1884; **44**, 166. 1885; **46**, 299. 1886. Zeitschrift f. phys. Chemie **2**, 532 u. 536. 1888.

einem Druck von 6000 Atmosphären ausgesetzt. Schon nach einem nur wenige Secunden dauernden Druck war 1 % des ursprünglichen $BaSO_4$ in $BaCO_3$ umgewandelt; nach sechsmaliger Pressung stieg die Menge der umgewandelten Substanz auf 9 % und vermehrte sich nach 14 Tagen, während die Masse ruhig liegen blieb, auf 11 %. Pulver von $BaCO_3$ (1 Theil) und Na_2SO_4 (3 Theile) reagirt schon beim Schütteln ohne Druck und liefert 50 % $BaSO_4$, durch sechsmaliges Pressen steigt die Menge von $BaSO_4$ auf 73 %; und wenn die gepresste Masse bei einfachem Atmosphärendruck längere Zeit liegen bleibt, steigt der $BaSO_4$-gehalt auf 80 %, dann aber tritt Stillstand ein. Dass in dem ersten Fall $BaCO_3$, in dem andern $BaSO_4$ sich bilden kann, wäre nach dem Gesetz der Massenwirkung zu erklären (vergl. die einleitenden Bemerkungen in dem VII. Theil). Der Umstand, dass die Umwandlung nach der Pressung auch bei einfachem Atmosphärendruck fortschreitet, scheint dafür zu sprechen, dass selbst feste Substanzen Diffusionsvermögen besitzen. Die Stoffe sollen nicht etwa deshalb reagiren, weil einer von ihnen durch den Druck geschmolzen würde, sondern es soll durch den Druck eine so innige Berührung der festen Theilchen herbeigeführt werden, dass sie sich zu andern chemischen Verbindungen umsetzen können.

Gegen die richtige Deutung der Versuche von W. Spring sprechen andere von Jannettaz[1] und Friedel[2], nach denen die fein gepulverten Stoffe nur durch erhöhten Druck nicht zur Reaktion gebracht werden können. Wenn durch deren negatives Resultat die Frage vielleicht auch noch nicht definitiv entschieden ist, so kommt es doch jetzt für uns weniger darauf an, ob trockene Stoffe nur durch Druck sich verbinden können, da in der Natur, wo Mineralien unter Druck sich bilden, auch Feuchtigkeit vorhanden ist, und es gar keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass unter diesen Verhältnissen der Druck die Löslichkeit und damit die Reaktionsfähigkeit befördert (vergl. oben S. 90), zumal da er noch durch die höhere Temperatur in den Tiefen unterstützt wird.

---

[1] Bull. soc. géol. [3] **12**, 235. 1884.
[2] Bull. soc. chim. de Paris **39**, 526; **40**, 51, 515, 520; **41**, 414.

Sechster Theil.

Die Entstehung der Mineralien in der Natur.

I. Allgemeine Bemerkungen.

Die Mineralien sind Bestandtheile der Erde und ihre Entstehungsgeschichte ist ein Theil der Erdgeschichte. Wir müssen daher von der Geologie uns führen lassen, wenn wir den Versuch machen wollen, die Vorgänge, welche in der Natur zur Bildung der Mineralien führen, zu verfolgen.

Ueber die Herkunft der Substanz, die Entstehung der Erde und die Bildungsweise der ersten Mineralien giebt uns auch die Geologie keine Auskunft. Jedoch sind wir durch Beobachtungen an den Himmelskörpern zu einer bestimmten Ansicht geführt worden, die in der Kant-Laplace'schen Hypothese ihren Ausdruck gefunden hat. Sie besagt, dass alle Stoffe, aus denen die Erde besteht, einst gasförmig gewesen seien und mit den gleichfalls gasförmigen Massen der andern Körper unseres Sonnensystems einen über die Bahn des Neptun hinausreichenden Gasball gebildet haben. Bei allmählicher Verdichtung seien die Planeten abgeschleudert, die in gleichsinniger Bewegung den gebliebenen Centralkörper, die Sonne, umkreisen und sich jetzt, je nach ihrer Masse, in verschiedenem Zustand befinden. Durch die ununterbrochene Wärmeabgabe in den kalten Weltenraum hat die Erde eine starre Kruste bekommen, nachdem sie vorher, wie angenommen wird, einen schmelzflüssigen Zustand durchlaufen hat.

Die Kruste der Erde ist starr und kalt und besteht aus den Mineralien, deren Entstehung wir nachher zu verfolgen haben. Wie das Innere der Erde beschaffen sein mag, wissen wir nicht, wir können uns nur auf Grund weniger Beobachtungen eine Vorstellung davon zu machen versuchen. Diese Beobachtungen beschränken sich auf die Temperatur in der Erdkruste, die Beschaffenheit der aus dem Erdinnern empordringenden Massen und das specifische Gewicht der Erde.

Die Temperaturbeobachtungen in der Erdkruste zeigen, dass die Temperatur mit der Tiefe stetig steigt[1] und ihre Zunahme auf je 100 m ungefähr

[1] Vergl. E. Dunker, Die Temperatur des Erdinnern. Stuttgart 1896.

3 Grad C. beträgt. Diese Beobachtungen erstrecken sich indess nur auf verhältnissmässig geringe Tiefen, denn die grösste Tiefe, in der bis jetzt genaue Temperaturmessungen vorgenommen sind (in dem Bohrloch bei Schladebach unweit Merseburg[1]), beträgt 5653 Fuss; die Temperatur ist hier 70·8° C. Wenn wir auch in grössere Tiefen mit Messinstrumenten nicht eingedrungen sind, so können wir doch aus der an vielen Punkten der Erdoberfläche nachgewiesenen stetigen Temperaturzunahme schliessen, dass sich eine Temperaturzunahme auch in die unerreichbaren Tiefen fortsetzt. In einer im Verhältniss zum Erdradius geringen Tiefe müssten solche Temperaturgrade herrschen, dass der Schmelzpunkt der Mineralien und Gesteine, welche die Hauptmasse der Erdkruste bilden, wenigstens für den an der Erdoberfläche herrschenden Druck erreicht wird. Dass in der That im Innern der Erde derartige hohe Temperaturen auftreten, beweisen die daraus hervorbrechenden Lavamassen, deren Temperatur oft über 1500°[2] beträgt. Die Tiefe, in der diese Temperatur erreicht wird, läge zwischen 60 und 70 km[3].

So berechtigt demnach die Annahme einer sehr hohen Temperatur im Erdinnern auch ist, so wenig dürfen wir daraus ohne weiteres schliessen, dass sich die Stoffe daselbst in schmelzflüssigem Zustande befinden müssten. Dieser Schluss wäre nur richtig, wenn sich die Stoffe bei der vorausgesetzten hohen Temperatur unter einfachem Atmosphärendruck befänden; es lastet aber auf den Massen der Tiefe ein enormer, mit der Tiefe steigender Druck, dessen Wirkung nicht ausser Acht gelassen werden darf. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, das Volumen der Gesteine und meisten Mineralien bei dem Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand zunimmt, so wird der Druck der Ausdehnung entgegenwirken und das Schmelzen verzögern. Bei diesen in entgegengesetztem Sinne gerichteten Wirkungen der Druck- und Temperaturzunahme ist es nicht ausgeschlossen, dass die Stoffe in der Tiefe trotz der zum Schmelzen genügend hohen Temperatur starr sind.

Nun haben aber Berechnungen, die von gewissen Voraussetzungen ausgegangen sind, zu dem Resultat geführt, dass im Erdinnern eine Temperatur von wenigstens 20—30·000° herrscht, eine Temperatur, die vielleicht die kritische Temperatur von sämmtlichen Stoffen übersteigt. Dann aber würden

[1] Das Bohrloch von Paruschowitz in Oberschlesien ist bis jetzt mit 2000 m das tiefste von allen.

[2] Die Temperatur der Lava wird nach den Veränderungen geschätzt, die sie an eingetauchten Stücken von Metall, Glas oder andern Geräthschaften hervorruft. Es ist aber hierbei nicht zu vergessen, dass diese Körper in der Lava nicht nur bei ihrem Schmelzpunkt verflüssigt werden, sondern auch weit unter ihrem Schmelzpunkt von dem Magma gelöst werden können. Nach diesen Veränderungen kann deswegen die Temperatur leicht höher geschätzt werden, als sie wirklich ist; die Angaben bewegen sich zwischen 1500 und 3000°.

[3] E. Dunker, Temperatur des Erdinnern. S. 176.

sich diese in dem eigenthümlichen gasähnlichen Zustand befinden, in den die Stoffe bei jedem noch so hohen Druck übergehen, sobald ihre kritische Temperatur überschritten ist [1].

Führen uns somit die Beobachtungen in der Erdkruste zu der Annahme einer hohen Temperatur in der Tiefe, so weisen uns andere Beobachtungen zugleich auf eine grosse Dichte des Erdinnern. Nach verschiedenen Methoden hat man das specifische Gewicht der gesammten Erde sehr nahe übereinstimmend zwischen 5·56 und 5·69 liegend gefunden; das specifische Gewicht der Erdkruste ist aber viel geringer, nicht einmal halb so gross, denn das mittlere specifische Gewicht der Gesteine, die die Erdkruste bilden, ist etwa 2·65 und das des Meerwassers, das ja den grössten Theil der Erdoberfläche bedeckt, ist 1·027. Die Massen im Erdinnern müssen also eine weit über 5·7 hinausgehende Dichte haben. Viele nehmen daher an, dass der Erdkern aus schweren Metallen, vorwiegend aus Eisen bestünde; es ist aber auch möglich, dass die grosse Dichte lediglich eine Folge des hohen Drucks ist [2].

Die Natur der Stoffe im Erdinnern und ihr Zustand ist uns demnach nicht bekannt, wir sind nur auf Vermuthungen angewiesen und neigen da zu der Anschauung, dass der Erdkern eine hohe Temperatur besitze und die Stoffe sich in einem überkritischen gasähnlichen Zustande befinden und in Folge des hohen Drucks eine grosse Dichte haben.

Die ursprüngliche Erstarrungskruste der Erde, die sich nach der Kant-Laplace'schen Hypothese bei der Abkühlung gebildet haben muss, ist uns nicht bekannt. Einige Geologen haben allerdings geglaubt, dass in den krystallinischen Schiefern [3], zu denen der Gneiss, Granulit, Glimmerschiefer und Phyllit gehören, die Erstarrungskruste vorliege und noch Justus Roth hat sich mit allem Nachdruck in diesem Sinne ausgesprochen [4]. Als Grund dafür wird hauptsächlich geltend gemacht, dass sich die krystallinischen Schiefer, besonders der älteste Gneiss, überall auf der Erde, wo man tief genug eindringt, als Unterlage von allen Sedimentgesteinen finden und sie überall gleiche Beschaffenheit haben. Die Mehrzahl der Geologen hält diese Annahme jedoch für unrichtig aus Gründen, auf die wir hier nicht näher eingehen können; im übrigen gehen die Ansichten über die Entstehungsweise der krystallinischen Schiefer noch weit auseinander. Nur darin stimmen jetzt die meisten Geologen überein, dass sie keine ursprünglichen Bildungen [4] sind, sondern Umwandlungsprodukte

[1] Vergl. oben S. 58.
[2] Vergl. oben S. 58 Anmerkung.
[3] Vergl. darüber u. a.: F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie **3**, 149. 1894.
[4] Neuerdings auch E. Dathe im Jahrb. der kgl. preuss. geolog. Landesanstalt für 1891. S. 231.
[4] Granit, der bei der Eruption flaserige Struktur angenommen hat und wie Gneiss aussieht, sollte nicht als Gneiss bezeichnet werden.

von Sediment- und Eruptivgesteinen, und der Streit dreht sich darum, ob es durch die innere Erdwärme oder durch hydrochemische Einflüsse umgewandelte Gesteine seien, und ob diese Einflüsse bei dem Druck der überlagernden Gesteinsmassen oder bei dem als viel stärker angenommenen, mit dem Process der Gebirgsbildung in Zusammenhang stehenden Druck zur Geltung gekommen seien.

Die hydrochemischen Umwandlungen, die wesentlich durch den gebirgsbildenden Druck und die hierdurch gesteigerte Temperatur, oder, wie man auch sagt, durch orogenetische Vorgänge hervorgebracht sein sollen, hat Lossen als *Dislocationsmetamorphismus*, Rosenbusch als *Dynamometamorphose*, Brögger als *Druckmetamorphose* bezeichnet, während die hydrochemischen Umwandlungen, die nicht durch orogenetische Vorgänge, sondern nur durch den Druck der überlagernden Massen und die der Tiefe entsprechende Temperatur befördert wurden und sich deshalb über unbegrenzte Gebiete erstrecken können als *Regionalmetamorphismus*, oder wohl auch als *Belastungsmetamorphismus* bezeichnet werden.

Die Mächtigkeit der krystallinischen Schiefer ist nicht bekannt, da der die Grundlage bildende Gneiss noch nicht durchsunken wurde; die Mächtigkeit ihrer der Beobachtung zugänglichen Glieder wird auf 40 000—60 000 m geschätzt.

Auf dem Fundament der krystallinischen Schiefer lagert der uns besser bekannte Theil der Erdkruste, der aus den geschichteten Sedimentgesteinen besteht, die durchbrochen und überlagert werden von den ungeschichteten, massigen Eruptivgesteinen.

Die Entstehung der Sedimentgesteine beginnt mit der Zeit, in der grössere Wassermassen auf der Erde sich sammelten; es sind mechanische und chemische Absätze des Wassers. Die ersteren sind vom Wasser zusammengeschwemmt und bestehen aus grösseren und kleineren Bruchstücken vorher vorhanden gewesener Gesteine, nach deren Beschaffenheit und Feinheit sie als Breccien, Conglomerate, Sandsteine und Thongesteine unterschieden werden können; die andern waren im Wasser gelöst und sind durch irgend einen Vorgang aus ihm ausgeschieden, so besonders Kalkstein, Gyps, Anhydrit, Steinsalz und die sogenannten Abraumsalze. Die Ablagerungen erfolgten auf dem Boden des Meeres in der Weise, dass die jüngeren die älteren bedeckten; das Material der Ablagerungen wechselte oft nach Beschaffenheit und Zusammensetzung; es bildeten sich hierdurch zahlreiche Schichten, die sich von einander durch ihr Material, die organischen Reste, die sie enthalten und die Zeit, in der ihre Ablagerung erfolgte, unterscheiden.

Ursprünglich wurden die Schichten in horizontaler oder doch nahezu horizontaler Lage abgesetzt, nachträglich sind sie oft aus dieser Lage gebracht worden und wir begegnen mehr oder weniger steil aufgerichteten, gefalteten

und geknickten Schichtensystemen; oft auch sind die Schichten von tief gehenden Klüften durchsetzt und nicht selten sind die an der einen Seite der Kluft gegen die an der andern beträchtlich verschoben, so dass eine Schicht auf der einen Seite einer Kluft in einem höheren oder tieferen Niveau sich befindet als ihre Fortsetzung auf der andern Seite, eine Erscheinung, die man als Verwerfung bezeichnet. Durch Verwerfungen sind oft ausgedehnte Gebiete der Erde gegen einander verschoben, indem längs der Bruchlinien das eine Gebiet gegen das andere abgesunken ist. Diese Lagerungsveränderungen der Schichten bringt man mit der fortschreitenden Abkühlung der Erde in Zusammenhang, indem man annimmt, dass die Erde sich in Folge der Abkühlung zusammenziehe und hierdurch die Theile der Oberfläche nach dem Centrum hin gezogen würden. Der radial gerichtete Zug könne nicht nur tief gehende Risse und vertikale Verschiebung der Schichten hervorbringen, sondern könne sich in der Oberfläche auch in tangentialen Druck umsetzen, wodurch die Schichten zusammengeschoben, aufgestaut und gefaltet würden. Ob diese Ansicht thatsächlich richtig sei, haben wir hier nicht zu prüfen und könnten es auch nicht entscheiden, jedenfalls aber ist soviel sicher, dass die ursprünglich horizontalen Schichten der Sedimentgesteine sich an vielen Stellen der Erde nicht mehr in ihrer ursprünglichen Lage befinden und viele Beobachtungen deuten darauf hin, dass grosse und lang dauernde Druckkräfte bei ihrer Lageveränderung mit im Spiel gewesen seien. Die mächtigsten Gebirge der Erde sind Faltengebirge, andere sind an anderen Stellen früher vorhanden gewesen, aber durch die abtragende Thätigkeit des Wassers wieder dem Erdboden nahezu gleich gemacht.

Die Mächtigkeit aller geschichteten Gesteine, mit Ausnahme der krystallinischen Schiefer, wird auf 20—30 000 Meter geschätzt.

Lägen an einer Stelle der Erde die krystallinischen Schiefer in voller Mächtigkeit vor und wären darüber alle Glieder der geschichteten Gesteine in ununterbrochener Folge zur Ablagerung gekommen, was vielleicht nirgends der Fall ist, so müsste in den tiefsten Theilen bereits die Temperatur der flüssigen Lava herrschen. Wenn wir auch nicht anzunehmen haben, dass ehemalige Sedimente zu Eruptivgesteinen werden, so sehen wir doch ein, dass in jenen Tiefen eine Temperatur herrscht, bei der die Gesteine nicht unverändert bleiben können und bei der Trümmergesteine durch Lösung und Umkrystallisation ihrer Bestandtheile krystallinisch werden können.

Da wo tief gehende Spalten die Erdkruste durchziehen, oder innerhalb des Gebietes einer Versenkung treten oft längs der Bruchlinien an einer oder an mehreren Stellen massige, nicht geschichtete Gesteine auf, die im heissflüssigen Zustand aus dem Erdinnern emporgedrungen sind und E r u p t i v g e s t e i n e genannt werden. Sie stammen aus unbekannten Tiefen der Erde und man nimmt an, dass sie durch den Druck der absinkenden Theile der Erdkruste und durch

die Gase, die unter dem Druck in der Tiefe mit der Gesteinsmasse vereinigt waren, aus der Tiefe emporgepresst wurden; hierbei wäre es gleichgültig, ob ihre Masse in der Tiefe flüssig war oder starr, denn der Druck, welcher trotz der hohen Temperatur die Starrheit bedingen könnte, wird da aufgehoben oder vermindert, wo eine Spalte zur Tiefe geht, und die starre Masse wird alsbald flüssig. In der flüssigen Masse sind allerhand Bestandtheile enthalten, die bei ihrem Austritt an die Erdoberfläche schnell entweichen, in grösserer Tiefe aber durch den Druck länger zurückgehalten werden. Durch das plötzliche Entweichen der flüchtigen Bestandtheile an der Erdoberfläche ist der Uebergang der feurig-flüssigen Masse in den festen Zustand von einer Reihe von Erscheinungen begleitet, die man als die vulkanischen Erscheinungen bezeichnet. Die hierbei sich abspielenden chemischen Vorgänge werden wir späterhin zu verfolgen haben, die physikalischen Vorgänge bedingen zum Theil die äussere Beschaffenheit der vulkanischen Gesteine. Ein Theil der feurig-flüssigen Masse wird durch die stürmisch entweichenden Gase mit in die Höhe gerissen, fällt rings um die Ausbruchsstelle als blasige Schlacke nieder und bildet einen Aschenkegel, dessen vertiefte Mitte mit der Ausbruchsstelle als Krater bezeichnet wird. Ein anderer Theil der feurig-flüssigen Masse ergiesst sich als Lavastrom über die Oberfläche, während der Rest in der Hauptspalte oder in Nebenspalten erstarrt, die oft während einer Eruption, von der Hauptspalte auslaufend, entstehen. Auch aus diesen Massen entweichen während des Erstarrens noch Gase und Dämpfe, wodurch sie an den Stellen, wo der entgegenstehende Druck am geringsten ist, also an der Oberfläche, mehr oder weniger blasig werden. Die aus der an die Oberfläche gedrungenen Lava erstarrten Gesteine werden *Ergussgesteine* oder *vulkanische Gesteine* genannt.

Zu den vulkanischen Gesteinen gehören als die wichtigsten: Quarzporphyr und Liparit, quarzfreier Porphyr und Trachyt, Phonolith, Porphyrit, Dacit und Andesit, Diabas, Melaphyr und Basalt, Tephrit und Basanit u. s. w.

Neben den vulkanischen Gesteinen giebt es andere, die ebenfalls ungeschichtet sind und wie diese in Verwerfungsgebieten die Sedimentgesteine durchbrechen, aber niemals von Schlacken oder ähnlichen Gebilden begleitet sind. Man nimmt an, dass auch diese Gesteinsmassen aus dem Innern der Erde emporgedrungen und durch Einsinken grösserer Schollen zwischen die Sedimente eingepresst, aber nicht bis an die Oberfläche gelangt, sondern in der Tiefe erstarrt seien, und bezeichnet sie daher im Gegensatz zu jenen als *Tiefengesteine* oder als *plutonische Gesteine.* Zu ihnen gehört namentlich Granit, Syenit, Elaeolithsyenit, Diorit, Gabbro und mancher Olivinfels. Erst nachdem durch Erosion die Gesteine, die sie bedeckten, abgetragen sind, werden die Tiefengesteine Theile der Erdoberfläche. Ihr Magma ist nach unserer Vorstellung in die Spalten und zwischen die Schichtfugen eingepresst, hat die überlagernden Schichten, wenn

sie nicht allzu mächtig waren, gehoben[1] und ist in dem so geschaffenen Raum erstarrt. Die Form der Gesteinsmasse ist in letzterem Falle kuchenförmig, mit uhrglasförmiger Oberfläche und mehr flacher Unterfläche; je nach ihrer Ausdehnung werden die zwischen die Schichtfugen eingepressten Gesteinsmassen als liegende Gänge, Lakkolithe oder Stöcke bezeichnet.

Die Eruptivgesteine durchbrechen die Sedimentgesteine und sind mit diesen während und nach ihrer Erstarrung in Berührung. Durch ihre hohe Temperatur und die Stoffe, die aus ihnen in das Nachbargestein dringen, wirken sie auf diese mehr oder weniger verändernd ein, und Mineralien, die vorher nicht vorhanden waren, entstehen da. Man nennt solche Veränderungen an der Grenze von Eruptiv- und Sedimentgesteinen, Contacterscheinungen, die neu gebildeten Mineralien Contactmineralien.

Aber die Spalten und Klüfte in der Erdkruste haben noch andere Bedeutung, sie sind ein Weg nicht nur für die glühendflüssigen Massen, sondern auch für die Lösungen, die als Quellen zu Tage treten, und sie werden zum Ansiedlungsplatz für die mancherlei Mineralien, die aus jenen Lösungen sich abscheiden. Die in ihrer Zusammensetzung so mannigfaltigen Mineral- und Erzgänge sind solche ausgefüllte Spalten. Wie das Material der aus vulkanischem Gestein bestehenden Gänge, so stammt auch das Material vieler Erzgänge aus unbekannten Tiefen, aus denen es zum Theil mit den Eruptivgesteinen heraufgebracht ist (denn diese enthalten oft in Silicaten und andern Mineralien Spuren von schweren, selteneren Metallen), aus denen es aber auch zum Theil durch die Thermen an die Oberfläche geschafft sein mag. In anderen Gängen sind Lösungen von den Seiten und von oben eingedrungen und haben Stoffe, die sie gelöst enthielten, abgesetzt und gar mannigfaltig sind die chemischen Vorgänge, die sich da abgespielt haben und noch abspielen.

Aus Quellen an die Oberfläche gedrungen, sammelt sich das Wasser in Bächen und Flüssen, die sich schliesslich in dem Meere vereinigen, wenn sie sich nicht, was eine Ausnahme ist, in abflusslose Seen ergiessen. Das fliessende und das stehende Wasser hält andere Stoffe gelöst, die aus ihm, wenn die Umstände danach sind, zur Abscheidung gelangen können und als Mineralien fest werden. So werden auch an der Erdoberfläche aus fliessenden und stehenden Lösungen Mineralien abgeschieden.

In der so mit wenigen Strichen in Rücksicht auf Bau und Entstehung skizzirten Erdkruste finden wir die Mineralien nicht als etwas zufällig dorthin Gerathenes, sondern als eng mit ihrer Umgebung durch ihre Entstehung verknüpfte Gebilde. Wollen wir daher den Versuch machen, ihre Entstehung zu verfolgen, so müssen wir immer ihr Vorkommen berücksichtigen und ihre Um-

[1] W. C. Brögger, Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes II, 143. Videnskabsselskabets Skrifter I. Mathematisk-naturw. Kl. 1895. Kristiania.

gebung kennen. Die Mineralien finden sich nun entweder eingewachsen in andern Mineralien und Gesteinen oder aufgewachsen auf solchen, oder bilden endlich, ohne in einer solchen Beziehung zu umgebenden Mineralien zu stehen, für sich allein grössere zusammenhängende Massen. Den Ort, an dem ein Mineral sich findet, nennt man seine Lagerstätte; selten tritt an einer Lagerstätte nur ein einziges Mineral auf, in der Regel finden sich mehrere Mineralien an demselben Ort. In Rücksicht auf ihr Altersverhältniss können die Mineralien einer Lagerstätte unter einander ziemlich gleichaltrig oder ungleichaltrig sein, d. h. sie sind entweder ziemlich gleichzeitig entstanden oder nach einander; sie können ferner entweder gleichzeitig mit ihrer Umgebung entstanden sein oder erst in einer späteren Zeit; die jüngeren können aus den älteren hervorgegangen sein, sie können aber auch ihr Material aus entfernten Quellen erhalten haben. Alle diese Beziehungen eines Minerals zu seiner Umgebung pflegt man nach dem Vorgang von A. Breithaupt als seine paragenetischen Verhältnisse oder seine Paragenesis zu bezeichnen. „Unter Paragenesis der Mineralien ist die mehr oder wenig ausgesprochene Weise des Zusammenvorkommens, der Association derselben zu verstehen. Man hat dabei auf das relative Alter der Körper, da, wo eine Succession derselben zu erkennen ist, einen besondern Werth zu legen, weil in diesem Verhalten die meiste Belehrung liegt[1]." Erst wenn man die Paragenesis eines Minerals kennt, kann man versuchen, seine Genesis zu erklären; die Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn es gelingt, dasselbe Mineral unter möglichst denselben Verhältnissen nachzubilden. Nachdem wir die Nachbildung der Mineralien im vorigen Theil besprochen haben, bliebe uns noch übrig, ihre paragenetischen Verhältnisse zu betrachten. Anstatt diese jedoch hier auseinander zu setzen, ziehen wir es vor, sie im Zusammenhang mit unseren Erklärungsversuchen über ihre Entstehung zu erwähnen.

So wechselvoll die paragenetischen Verhältnisse eines Minerals sein können, so verschiedenartig kann im einzelnen seine Entstehung sein. Wenn wir in einem vulkanischem Gestein Gyps finden und bemerken, dass aus dem Gestein schweflige Säure entweicht, so schliessen wir, dass der Gyps durch die zersetzende Einwirkung der schwefligen Säure und Schwefelsäure auf die kalkhaltigen Mineralien des Gesteins entstanden sei. Wenn wir in einem kalkhaltigen Thon Krystalle von Gyps und Knollen von verwittertem Schwefelkies antreffen, so schliessen wir, dass der Gyps aus Bestandtheilen beider entstanden sei, weil wir wissen, dass sich bei der Verwitterung von Schwefelkies Schwefelsäure bildet. Wenn wir Gyps in mächtigen Lagern zusammen mit Steinsalz finden, so wissen wir, dass er wie das Steinsalz aus Salzwasser abgeschieden

[1] A. Breithaupt, Die Paragenesis der Mineralien. 1849.

ist; und wenn wir die Wände in Gypshöhlen mit grossen Gypskrystallen ausgekleidet finden, so schliessen wir, dass diese aus Gypslösungen auskrystallisirt sind. So trägt ein Mineral nicht in sich die Merkmale seiner Entstehungsweise, sie liegen vielmehr in seiner Umgebung und so darf man bei dem Versuch, die Bildungsweise eines Minerals zu erklären, dieses nicht losgelöst von seiner Umgebung betrachten, sondern hat es als einen integrirenden Bestandtheil dieser anzusehen.

II. Unter Mitwirkung von Gasen und Dämpfen gebildete Mineralien.

Gase und Dämpfe, aus denen Mineralien sich bilden, brechen aus dem Erdinnern hervor

1) bei der Eruption von Ergussgesteinen, also in vulkanischen Gebieten; wir bezeichnen sie als vulkanische Exhalationen;

2) in Verbindung mit Tiefengesteinen, also in der Umgebung von Granit-, Syenit-, Eläolithsyenit-Massiven; wir nennen sie plutonische Exhalationen;

3) bei Erdbränden über brennenden Kohlenlagern; es sind Exhalationen aus Sedimentgesteinen.

1. Vulkanische Exhalationen und die daraus gebildeten Mineralien.

Vulkanische Exhalationen. Neben Wasserdampf, der in der Regel der wesentlichste Bestandtheil der Exhalationen ist, bisweilen aber auch ganz zurücktritt, treten auf: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefeldampf, Salzsäure, Chlornatrium und andere Chloride, freier Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Borsäure, Flusssäure und andere Fluorverbindungen (Siliciumfluorid), Kohlenwasserstoffe und selten und nur in geringen Mengen Jod, Selen, Verbindungen von Arsen, Phosphor und andern Elementen.

Die meist mit grosser Gewalt und unter zischendem Geräusch ausströmenden Gas- und Dampfstrahlen nennt man Fumarolen; liefern sie besonders Schwefeldampf und Schwefelverbindungen, so heissen sie Solfataren; Exhalationen, in denen Kohlensäure vorwiegt, werden Mofetten genannt.

Reihenfolge. Die aufgezählten Stoffe treten meist nicht alle zusammen und gleichzeitig an einem Vulkan auf, sondern einzelne können fehlen, während die andern nach einander zur Herrschaft gelangen, ohne dass ein bestimmtes Gesetz hier herrschte; nur ganz im allgemeinen lässt sich eine Reihenfolge feststellen.

In ihrem ersten Stadium liefern die Fumarolen Sauerstoff und Stickstoff, manchmal ungefähr in dem gleichen Verhältniss wie in der atmosphärischen Luft

gemischt, oft aber auch in ganz abweichendem Verhältniss. Im ganzen selten scheint daneben freier Wasserstoff aufzutreten; an der Luft in Berührung mit dem glühenden Gestein entzündet er sich und verbrennt. Grosse Wasserstoffflammen konnten bei der Eruption auf Santorin beobachtet werden. Zu den genannten Bestandtheilen gesellen sich Chlornatrium und andere Chloride mit Spuren von Sulfaten und Fluoriden. Wasserdampf soll nach den Beobachtungen von Sainte-Claire Deville[1] bisweilen anfangs fehlen, er bezeichnete wasserfreie Fumarolen als trockne Fumarolen. Fouqué konnte indess bei der grossen Eruption auf Santorin keine trockenen Fumarolen entdecken, was dadurch zu erklären sein mag, dass die Eruption in unmittelbarer Nähe des Meeres und zum Theil submarin stattfand.

In einem zweiten Stadium, das bei Fumarolen auf Lavaströmen nach ihrem Stillstand, bei solchen im Kraterboden nach Erlöschen der Haupt-Eruptionsthätigkeit eintritt, entweichen Dämpfe von Wasser und Säuren. Zuerst tritt Salzsäure auf und schweflige Säure, später Schwefelwasserstoff, zuletzt Kohlensäure.

Bei fortschreitender Abkühlung der Lava verschwindet zuerst die Salzsäure, die nur so lange auftritt als die Lava dicht unter der Oberfläche noch glüht. Erkaltete Lava wird von der durchströmenden heissen Säure zersetzt und statt der Säuredämpfe werden Chloride an die Oberfläche befördert. Viel längere Dauer haben die Exhalationen von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasserdampf in den Solfataren, die alle wahrzunehmenden Lavaausbrüche um Jahrhunderte überdauern können.

Als Beispiele für die Zusammensetzung von Solfatarengasen seien die von R. Bunsen[2] mitgetheilten Analysen isländischer Solfataren angeführt. I giebt die Zusammensetzung der Exhalationen aus der Dampfquelle der Solfatara Krísuvík's, II die Zusammensetzung der Gase für sich, III der Gase einer benachbarten Dampfquelle, IV der Gase einer Dampfquelle aus dem hohen Norden Islands:

	I	II	III	IV
H_2O	82·30	—	—	—
CO_2	15·47	87·43	79·07	30·00
H_2S	1·17	6·60	15·71	24·12
H	0·76	4·30	4·72	25·14
N	0·30	1·67	0·50	0·72

So wie in diesen ist auch in den Exhalationen der Solfatara bei Pozzuoli die Menge der Kohlensäure grösser als die des Schwefelwasserstoffs; sie enthalten in Gegensatz zu denen der isländischen keinen freien Wasserstoff, dagegen viel schweflige Säure.

[1] Ch. Sainte-Claire Deville, Sur la nature et la distribution des fumerolles dans l'éruption du Vésuve du 1 er Mai 1855. Bull. de la soc. géol. de France. 2. Serie **13,** 606—642. 1856. [2] P. A. **83,** 246. 1851.

Dadurch, dass die schwefelhaltigen Gase abnehmen und die Menge der Kohlensäure zunimmt, gehen die Solfataren allmählich in Mofetten über, deren Exhalationen oft gar nicht mehr von heissem Wasserdampf begleitet sind. Ihr Auftreten bezeichnet meist das Ende der vulkanischen Thätigkeit. Am Vesuv stellen sich die Kohlensäureexhalationen regelmässig nach grösseren Ausbrüchen an den tieferen Punkten des Berges ein, aus den Fumarolen von Santorin wurde dagegen, während sich der Vulkan in höchster Thätigkeit befand, Kohlensäure ausgestossen, deren Menge späterhin zunahm. Es bestanden z. B. die Gase einer Fumarole zu der Zeit, als auf dem gesammten Eruptionsgebiet zahlreiche Flammen emporloderten, aus:

36·42 CO_2, 29·43 H, 0·86 Kohlenwasserstoff, 0·32 O, 32·97 N, Spur von SO_2, während nach dem Nachlassen der eruptiven Thätigkeit eine Fumarole an derselben Stelle wie jene folgendes Gasgemisch lieferte:

90·78 CO_2, 0·88 O, 8·34 N, Spur SO_2.

Herkunft der vulkanischen Exhalationen. Die Herkunft und Bildung der aus den Fumarolen entweichenden flüchtigen Bestandtheile hat R. Bunsen[1] zu erklären versucht. Die Salzsäure entsteht hiernach aus Chlornatrium, das auf irgend eine Weise von dem Lavamagma aufgenommen wird, entweder in der Tiefe der Erde etwa aus Salzlagern, oder auf dem Wege des Magmas an die Oberfläche etwa aus eingedrungenem Meerwasser; vielleicht aber ist es, wie wir hinzufügen können, ein ursprünglicher Bestandtheil des Magmas. Chlornatrium wird bei höherer Temperatur durch Wasserdampf zersetzt, so dass sich aus 2 NaCl und H_2O Salzsäure (2 HCl) und Natron (Na_2O) bildet, das sich mit den Silicaten[2] oder freien Säuren (H_2SO_4, CO_2) verbindet, während die Salzsäure entweicht. Der Schwefel, welcher in den Solfatarengasen enthalten ist, stammt vielleicht aus Schwefelverbindungen, die durch die Hitze des Magmas im Erdinnern zersetzt wurden. Sobald aber Schwefel als solcher oder auch als Sulfid einmal vorhanden ist und Schwefel und Wasserdampf mit erhitzten Lavagesteinen zusammentreffen, sind alle Bedingungen zur Bildung der Solfatarengase (S, SO_2, H_2S) gegeben, wie Bunsen durch Experimente nachgewiesen hat. Leitet man Schwefeldampf in der Glühhitze über Basalt, so tritt eine partielle Zersetzung des in diesem Gestein enthaltenen Eisenoxyds ein, indem sich der Schwefel in dessen Bestandtheile theilt. Der Sauerstoff des Oxyds entweicht an Schwefel gebunden als schweflige Säure, und das Metall bleibt als Schwefeleisen im Gestein zurück. Leitet man darauf Wasserdämpfe in der angehenden Glühhitze über das auf die angegebene Weise mit Schwefel-

[1] R. Bunsen, Ueber die Processe der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands. P. A. 83, 238—272. 1851.

[2] Hierdurch entsteht die glänzende Oberfläche vieler Schlacken; es ist derselbe Vorgang, der bei unseren Töpfergeschirren durch Einwirkung des Chlornatriums auf die Silicate die Glasur entstehen lässt.

dampf behandelte Gestein, so entweicht unter Bildung von Eisenoxyduloxyd eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff. Uebersteigt die Temperatur nur um ein weniges die angehende Glühhitze, so zerfällt ein Theil dieses Schwefelwasserstoffs in seine Elemente und man findet neben dem Schwefelwasserstoff eine erhebliche Menge von freien Wasserstoff und Schwefeldampf. Ganz analog mögen die Erscheinungen sein, welche der Solfatarenthätigkeit zu Grunde liegen. Freier Wasserstoff kann ausser aus Schwefelwasserstoff auch aus Wasser entstehen, indem dies durch die hohe Temperatur in seine Elemente dissociirt wird. Stickstoff und Sauerstoff stammen zum Theil aus der atmosphärischen Luft und sind mit dem Wasser der Tiefe zugeführt. Das Ammonium des Salmiak stammt zum Theil aus den organischen Substanzen des Erdbodens[1] und dem ensprechend findet sich Salmiak in besonders reichlicher Menge in den Fumarolen solcher Laven, die über einen pflanzentragenden Boden geflossen sind; er fehlte dagegen fast vollständig bei den Eruptionen auf Santorin, weil die Lava hier über ödes Land geflossen war. Dass indessen Salmiak auch aus organischen Resten, die in der Erdkruste eingeschlossen sind, stammen kann, zeigt sein Auftreten bei Erdbränden (vergl. unten). Auch aus thierischen Körpern kann Ammonium in in die Fumarolen gelangen, da bei den Eruptionen grosse Massen von Insekten zu Grunde gehen, mit der Asche todt niederfallen und von den Lavaströmen bedeckt werden oder direkt von den Fumarolen angezogen werden. Bornemann fand manche Fumarolenöffnungen am Vesuv ganz mit todten Insektenleibern angefüllt[2].

Ob das Wasser oder die äquivalenten Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff ein ursprünglicher Bestandtheil des Magmas sei, oder erst auf dessen Weg an die Oberfläche zugetreten sei, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Viele Forscher nehmen das letztere an und berufen sich dabei auf die Beobachtungen von Deville, nach denen der Gehalt der Exhalationen an Wasserdampf um so grösser ist, in je grösserer Entfernung von dem Hauptpunkt der Eruptionen die Fumarolen sich befinden. In der Nähe der Haupteruptionsstelle werden durch die Wechselzersetzung des Wassers mit heissen Chlor- und Schwefelverbindungen die sauren Fumarolen gebildet, das Wasser verschwindet hierdurch und die Fumarolen sind trocken. Das Wasser ist hiernach nicht ursprünglich in dem Magma enthalten, sondern von oben und den Seiten erst hinzugetreten[3].

Während nach dieser Auffassung die flüchtigen Stoffe in der Hauptsache

[1] Ein Quadratmeter Rasen lieferte Bunsen (l. c. S. 244) bei der trockenen Destillation eine Ammoniakmenge, die 223·3 g Salmiak geben kann.

[2] Z. g. G. **9**, 469. 1857. Vergl. auch A. Heim, Ausbruch des Vesuvs im April 1872. S. 52.

[3] Vergl. u. a. J. G. Bornemann, Jahrb. der kgl. preuss. geol. Landesanstalt für 1887. S. 242. 1888.

von aussen dem Magma zugeführt sein sollen, neigen andere zu der Ansicht hin, dass sie direkt aus dem Erdinnern stammen, in dem sie in irgend einer Form enthalten waren. Zuerst ist diese Anschauung wohl von Angelot[1] entwickelt, später von Tschermak[2] und Reyer[3] weiter ausgeführt worden und hat unter den Geologen manche Anhänger[4] gewonnen. Hiernach ist der Dampf- und Gasgehalt des Magmas ein ursprünglicher und stammt noch aus der Zeit, in der die Erde sich in feurigflüssigem Zustande befunden hat. In dem Erdinnern, das als heissflüssig gedacht wird, seien die Gase: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, neben Schwefel und Kohlenstoff in dem flüssigen, vorzugsweise aus schweren, freien Metallen bestehenden Magma absorbirt und und werden hierin, solange Druck und Temperatur unverändert bleiben, zurückgehalten[5]. Bei allmählich erfolgender Abkühlung würden sich die Stoffe mit andern hierzu fähigen verbinden und entweder bleibende Bestandtheile der erstarrenden Masse werden oder als Gas und Dampf entweichen. Wird zugleich der Druck durch Bildung von Spalten vermindert, so entweichen, in den Spalten aufsteigend, die Gase und reissen das Magma mit in die Höhe, Eruptionen veranlassend. Auch wenn man annimmt, dass das Erdinnere nicht glühendflüssig sondern gasähnlich sei, und sich die Stoffe daselbst in überkritischem Zustand befinden[6], kann man sich der Annahme anschliessen, dass die vulkanischen Exhalationen zum grossen Theil aus dem Erdinnern stammen und ursprüngliche Bestandtheile des Magmas sind. Das Auftreten der ungeheuren Mengen von Kohlensäure[7] hat wenigstens bisher keine andere befriedigende Erklärung gefunden. G. Bischof[8] hat zwar versucht ihr Auftreten durch die Annahme zu erklären, dass sich in der Tiefe Kalksteinlager befinden, die durch die Hitze allein oder durch heisse kieselhaltige Wässer zersetzt werden, so dass freie Kohlensäure entsteht. Es ist aber, wie G. Tschermak[9] bemerkt, sehr misslich, unter jedem Vulkan, unter jeder Sauerquelle ein Kalksteinlager annehmen zu müssen, um so mehr, als in Gegenden, deren Boden aus Granit und Gneiss besteht, die Existenz solcher Lager öfters geradezu höchst unwahrscheinlich ist. G. Tschermak nimmt daher an, die Kohlensäure oder ihre Bestandtheile seien ursprünglich im Magma der Eruptivgesteine absorbirt gewesen und werde

[1] Angelot, Bull. soc. géol. 1841. S. 179.
[2] G. Tschermak, Ueber den Vulkanismus als kosmische Erscheinung. S. W. A. 75, I. S. 151—176. 1877.
[3] E. Reyer, Physik der Eruptionen. S. 33.
[4] E. Kayser, Lehrbuch der allgemeinen Geologie. S. 382.
[5] Dass von geschmolzenen Massen Gase absorbirt werden können, haben wir oben (S. 75) gesehen.
[6] Vergl. oben S. 58.
[7] Das Gewicht der in 24 Stunden bei Burgbrohl entströmenden Kohlensäure berechnet Heusler auf 4320 kg (Verhandl. des naturhist. Vereins, Bonn 1884. S. 91).
[8] Chem. Geol. I.
[9] S. W. A. **75**, I. 155. 1877.

bei ihrer Erstarrung ausgeschieden. G. Lemberg[1] dagegen ist durch Untersuchungen über die Einwirkung von Carbonatlösungen auf Silicate bei höherer Temperatur zu der Ansicht gekommen, dass die Kohlensäure dadurch entstehe, dass in der Tiefe Carbonatlösungen mit zersetzten Silicaten zusammentreffen und die kohlensauren Salze in freie Kohlensäure und Basis zerlegt werden, welche letztere mit den zersetzten Silicaten sich verbindet und diese zurückbildet. Die kohlensauren Salze sollen in den oberen Schichten der Erde durch die Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf die Silicate entstanden sein. Gegen diese Ansicht spricht aber der Umstand, dass die Verwitterung an der Oberfläche überall vor sich geht, die Kohlensäureexhalationen aber nur an einzelnen Punkten in grossem Maassstab auftreten. Dass z. B. die enormen Kohlensäurequellen, die im Brohlthale auftreten, aus oberirdisch gebildeten kohlensauren Salzen indirekt gespeist werden, erscheint doch ganz ausgeschlossen. H. Laspeyres[2] meint, die in dem Quarz der Granite und Gneisse eingeschlossene Kohlensäure sei hinreichend, um die stärksten Kohlensäurequellen Jahrhunderte lang zu speisen. Aber woher kommt die Kohlensäure in diesen Gesteinen? Doch auch nur aus der Tiefe.

Die durch vulkanische Exhalationen gebildeten Mineralien[3]. Die den Vulkanen entströmenden Dämpfe und Gase wirken nicht nur auf einander ein, sondern kommen auch mit der atmosphärischen Luft und dem umgebenden Gestein in Berührung und führen dessen Zerstörung herbei. Hierdurch werden viele neue Verbindungen gebildet, von denen sich ein Theil in festem Zustand ausscheidet und so erhalten bleibt. Die auf diese Weise entstandenen Mineralien nennt man Sublimationsprodukte, obwohl nur die wenigsten durch einfache Sublimation niedergeschlagen sind, die meisten verdanken complicirteren Processen ihre Entstehung und sind für sich allein bei der in Lavaströmen anzunehmenden Temperatur nicht sublimirbar. Sie finden sich, ihrer Bildungsweise entsprechend, an den Kraterwänden und im Kraterboden, auf den Spalten, die den Vulkan durchsetzen, auf den Lavaströmen und in den ausgeschleuderten Bomben.

Schwefel. Als einfaches Sublimationsprodukt ist namentlich Schwefel zu nennen, der aber doch meist aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff durch gegenseitige Zersetzung ($SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$) ausgeschieden wird, oder aus Schwefelwasserstoff und Sauerstoff entsteht, welch letzterer den Verbindungen in der Lava entzogen oder der Luft entnommen wird ($H_2S + O$

[1] Z. g. G. 28, 583. 1876.
[2] Verhandl. des naturhist. Vereins der Preuss. Rheinlande u. Westfalens 1894. Correspondenzblatt S. 17—29.
[3] Vergl. A. Scacchi, Katalog der vesuvischen Mineralien mit Angabe ihrer Zusammensetzung und ihres Vorkommens. N. Jb. 1888, II. 123—141.

$= S + H_2O$); auch kann sich nach den Versuchen von C. Geitner[1] aus schwefliger Säure und Wasserdampf bei hoher Temperatur und Druck Schwefel neben Schwefelsäure bilden. Mit Schwefel zusammen findet sich zuweilen Selen.

Chloride. Ausserordentlich häufig und bisweilen massenhaft treten Chloride als Sublimationsprodukte auf, am häufigsten Chlornatrium.

Unter gewissen Umständen, besonders aus trockenen, keinen Wasserdampf enthaltenden Fumarolen wird Chlornatrium direkt sublimirt, indem es aus der heissen Lava in Dampfform entweicht und in der Luft oder an kälteren Stellen der Lava fest wird. Andere Chloride, ebenso wie ein grosser Theil des Chlornatriums, sind secundäre Produkte, die sich durch Einwirkung von heissen Salzsäuredämpfen auf das schon erstarrte Gestein gebildet haben; dies gilt namentlich von den Chloriden ($NaCl$, KCl, $FeCl_3$), welche an dem Rand von Spalten im Krater oder auf Lavaströmen sich absetzen, während aus den Spalten Salzsäuredämpfe entströmen. Das zersetzte und gebleichte Gestein, aus dem die widerstandsfähigen Krystalle von Augit hervorragen, und die hervorströmende, am Geruch deutlich zu erkennende Salzsäure lassen über die Entstehung der am Rande der Spalte abgesetzten weissen und gelben Salze keinen Zweifel aufkommen. Die wichtigsten dieser Chloride sind Chlornatrium und Chlorkalium, beide in der Regel mit einander gemengt; am Vesuv überwiegt oft Chlorkalium, während es manchmal an andern Vulkanen sehr zurücktritt oder vollständig fehlt, wie z. B. auf den Laven von Santorin. In Uebereinstimmung mit der von uns angenommenen Entstehung sind die Vesuvgesteine sehr reich an Kali (Leucit), die Laven von Santorin arm daran, ihre Feldspathe enthalten nur Spuren von Kali. Von weiteren Chloriden wurden beobachtet: Eisenchlorid ($FeCl_3$), als Mineral Molysit genannt, und Doppelsalze desselben, Kremersit ($KCl.NH_4Cl.FeCl_3.H_2O$), und Erythrosiderit ($2KCl.FeCl_3.H_2O$). Ferner Chlorocalcit ($CaCl_2$), Chloromagnesit ($MgCl_2$), Scacchit ($MnCl_2$), Cotunnit ($PbCl_2$), Matlockit ($PbCl_2.Pb.O$), Aluminiumchlorid ($AlCl_3$), Kupferchlorid und Atacamit ($Cu(OH)Cl.Cu(OH)_2$), auch Kobalt-, Nickel- und Zinnchlorid will man beobachtet haben. Das Ammonium des so häufig als Sublimationsprodukt auftretenden Salmiak (NH_4Cl) ist wahrscheinlich meist nachträglich in das Magma gelangt. Der Salmiak von der Insel Volcano enthält Spuren von Jod.

Oxyde. Die Chloride können bei hoher Temperatur durch Wasserdampf zersetzt werden und es bilden sich aus den flüchtigen Chloriden nichtflüchtige Oxyde[2]. Am häufigsten bildet sich auf diese Weise Eisenglanz (Fe_2O_3) aus Eisenchlorid und Wasserdampf ($2FeCl_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl$); seltener Magneteisen (Fe_3O_4), Magnesioferrit $MgO.Fe_2O_3$); auch Tenorit (CuO)

[1] Ann. der Chem. u. Pharm. **129**, 350. 1864.
[2] Ueber Nachbildung von Oxyden auf diesem Wege vergl. oben S. 231.

ist sicher in ähnlicher Weise aus Kupferchlorid und Wasserdampf entstanden; vielleicht auch Periklas (MgO). Aus Fluoriden und Wasserdampf kann Quarz, Tridymit, Zirkon und Spinell entstanden sein (S. 292).

Die Borsäure, die nur an wenigen Vulkanen sich findet, ist für sich nicht flüchtig, kann aber mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden und kommt immer durch diese an die Oberfläche, wo sie als Sassolin (H_3BO_3) sich abscheidet. Ueber ihre Herkunft kann man nichts Sicheres aussagen, es ist möglich, dass sie im Innern der Erde aus Bor-haltigen Mineralien durch noch unbekannte Vorgänge ausgetrieben wird, es ist aber auch möglich, dass sie ein ursprünglicher Bestandtheil des Magmas ist.

Sulfide. Wenn die Dämpfe der Chloride von schweren Metallen, die immer nur in geringen Mengen auftreten, mit Schwefelwasserstoff zusammentreffen, so entstehen Sulfide; z. B. mag der als Sublimationsprodukt beobachtete Covellin (CuS) in dieser Weise entstanden sein ($CuCl_2 + H_2S = CuS + 2HCl$); ebenso Bleiglanz aus Chlorblei und Schwefelwasserstoff. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Eisenoxyd (oder Basaltpulver) kann Schwefelkies entstehen, das häufigste in vulkanischen Gesteinen vorkommende Sulfid. Dasselbe Mineral kann bei der Einwirkung von Schwefel- und Salmiak-Dämpfen auf Eisenoxyd entstehen. Realgar und Auripigment können als direkte Sublimationsprodukte betrachtet werden, sie sind aber vielleicht auch aus Arsenverbindungen und Schwefelwasserstoff durch Umsetzung hervorgegangen.

Carbonate. Chlornatrium kann, wie wir gesehen haben, durch Wasserdampf bei hoher Temperatur zersetzt werden und es bildet sich aus den Bestandtheilen beider Natron (Na_2O) und Salzsäure. Das Natron verbindet sich dann, wenn die Umstände günstig sind, mit der Kohlensäure und es entsteht Natriumcarbonat, das aber nur selten länger erhalten bleibt, meist bald zu Chlornatrium oder Natriumsulfat umgewandelt wird und daher in der Regel mit diesen gemischt vorkommt. In ähnlicher Weise bildet sich aus Chloriden oder Oxyden Calcium- und Magnesiumcarbonat, die man als feines Pulver rings um Fumarolen öfters gefunden hat.

Sulfate. Durch die in vulkanischen Gebieten der Tiefe entströmende schweflige Säure und die aus ihr oder Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelsäure, sowie durch die fast nie fehlende Salzsäure werden die Mineralien und Gesteine sehr energisch angegriffen und zersetzt. Dies wird schon auf das Unzweideutigste durch die Beschaffenheit der Gesteine in der Nähe von Solfataren bewiesen, die, gebleicht und ausgelaugt, alle Anzeichen tiefgreifender Veränderung aufweisen. Den Hauptantheil hierbei hat die schweflige Säure und Schwefelsäure, da beide oft noch lange Zeit nach Beendigung der Eruption aus dem Boden entweichen, während die Salzsäure viel früher verschwindet.

Experimentell ist die Einwirkung der schwefligen Säure auf Mineralien und

Gesteine von W. B. Schmidt[1] untersucht worden mit dem Resultat, dass sämmtliche Mineralien und Gesteine, die der Einwirkung der schwefligen Säure ausgesetzt werden (Quarz, Sanidin, Oligoklas, Labradorit, Augit, Hornblende, Magnesiaglimmer, Trachytconglomerat und Basalttuff), zersetzt werden. Für die wesentlichen Bestandtheile der angewandten Mineralien und Gesteine hat folgende Löslichkeitsreihe annähernde Geltung: MgO, Fe_2O_3, CaO, Na_2O, Al_2O_3, K_2O, SiO_2. Es erfahren demnach die Mineralien auf Kosten der leichter löslichen basischen Bestandtheile vor allem eine Anreicherung an Kieselsäure und ihre Zersetzbarkeit sinkt mit steigendem Kieselsäuregehalt.

Mit diesen Resultaten stimmen die Beobachtungen in der Natur überein; durch den Eisenverlust erscheinen die Gesteine gebleicht, sie werden immer reicher an Thonerde und Kieselsäure und schliesslich bleibt eine wesentlich aus Kieselerde bestehende erdige Masse zurück.

Die basischen Bestandtheile der Mineralien verbinden sich mit der Schwefelsäure zu Sulfaten, die zum Theil wegen ihrer leichten Löslichkeit nur ein sehr kurzes Dasein fristen, zum Theil sich in grösseren Massen anhäufen. Aus der Magnesia entsteht Bittersalz, aus dem Eisen Eisenoxydsulfate oder Eisenvitriol, nachdem durch die SO_2 das Oxyd reducirt worden ist. Der Kalkgehalt findet sich als Gyps wieder, der oft in schönen Krystallen die Blasenräume auskleidet. Das Natron bildet Glaubersalz oder das Doppelsalz Glaserit (Arcanit, Aphtalose) $3K_2SO_4$, Na_2SO_4; die Thonerde findet sich als einfaches Sulfat im Keramohalit $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, als Kali- oder Ammoniakalaun, oder als Alaunstein. Das Kali tritt ausser in dem schon genannten Glaserit in den seltenen Doppelsalzen Pikromerit $MgSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ und Cyanochroit $CuSO_4.K_2SO_4.6H_2O$, in Alaun, besonders aber in Alaunstein auf. Dieser, nach der Formel $K(AlO)_3(SO_4)_2.3H_2O$ zusammengesetzt, findet sich an manchen Orten in grossen Massen und ist wesentlich aus dem Sanidin trachytischer Gesteine entstanden. Aus Ammoniumverbindungen entsteht Mascagnin $(NH_4)_2SO_4$, Kupfer findet sich auch im wasserfreien Sulfat Hydrocyan $CuSO_4$.

Wasserfreie Sulfate, die wie Anhydrit als Seltenheit an Vulkanen (Vesuv) gefunden werden, sind vielleicht aus $CaCl_2$ und H_2SO_4 entstanden oder aus Chloridschmelzen krystallisirt, ebenso die scheinbar durch Sublimation entstandenen Apatitkrystalle.

Fluoride. Von besonderem Interesse ist das Auftreten von Fluorverbindungen unter den Sublimationsprodukten, weil diese uns beweisen, dass unter den Gasen der Fumarolen flüchtige Fluorverbindungen vorhanden sind; derartige Verbindungen aber sind besonders wichtig als „agents minéralisateurs“, als Mineralbildner, sie ermöglichen oder erleichtern die Bildung

[1] T. M. M. IV, 1—42. 1882. Hier weitere Literatur.

von anderen Mineralien, besonders Silicaten, auch wenn sie nicht als Bestandtheil in diese eintreten. Von flüchtigen Fluorverbindungen[1] hat man in den Fumarolen Flusssäure und Siliciumfluorid beobachtet, von festen sublimirten Fluorverbindungen: Flussspath ($CaFl_2$), Kryptohalit ($(NH_4)_2SiFl_6$, Hieratit K_2SiFl_6 und Nocerin $(Mg, Ca)_3OFl_4$, dem etwas $AlFl_3$ beigemischt ist.

Silicate[2]. Die flüchtigen Fluorverbindungen treffen in dem Wirbelspiel der Fumarolendämpfe mit den andern flüchtigen Verbindungen, mit den Mineralien der schon erstarrten, aber noch heissen Lava und den Einschlüssen von Kalk und andern Gesteinen zusammen, sie wirken auf diese ein und Siliciumverbindungen, besonders Silicate, die nicht merkbar flüchtig sind und doch nach der Art ihres Vorkommens an den Wänden von Hohlräumen in vulkanischen Bomben und in der Lava, oder auf den sublimirten Eisenglanztafeln aufgewachsen, nicht anders als durch Sublimation, d. h. aus flüchtigen Verbindungen entstanden sein können, verdanken gewiss diesem Process ihr Dasein. Durch Ausbildung ihrer Form, Farbe und Glanz unterscheiden sie sich in der Regel von den aus Schmelzfluss erstarrten Krystallen des Gesteins. Von solchen, wie man annimmt, durch Sublimation gebildeten Silicaten sind zu nennen: Leucit, Augit, Hornblende, Olivin, Glimmer, Humit, Sodalith, Melanit, Sanidin, Anorthit, Titanit und andere. Auch die in den Lithophysenräumen von Rhyolithen und Obsidianen vorkommenden Krystalle von Fayalith, Quarz, Tridymit, Pseudobrookit, Sanidin, Topas und Melanit mögen durch Sublimation entstanden sein. Den Process ihrer Entstehung genauer zu verfolgen bietet Schwierigkeiten, die vielleicht nicht überwunden werden können, nur für Quarz und Tridymit wird man annehmen dürfen, dass sie aus der Zersetzung von Fluor- oder Chlorsilicium durch Wasserdampf in ähnlicher Weise entstanden sind, wie Eisenglanz aus Eisenchlorid und Wasserdampf. Dass aber auch Silicate in ähnlicher Weise durch Sublimation entstehen können, beweisen die Versuche von St. Meunier (S. 236) und Ch. Friedel und Sarasin (Topas, S. 272). Ebenso scheinen die öfters in Hochöfen, nach Anwendung von Flussspath als Zuschlagsmittel, gefundenen Orthoklaskrystalle durch Sublimation entstanden zu sein. (S. 237).

Nach unserer durch die gelungene Nachbildung von Mineralien in Chlorid- und andern Schmelzen gewonnenen Erfahrung[3] ist es nicht unmöglich, dass

---

[1] Vergl. u. a. A. Scachi, Die Fluoride führenden Vulkane der Campania. Ref. in Z. Kr. **7**, 630; Ref. im N. Jb. 1889, I, 423.

[2] „Sublimirte" Silicate werden u. a. behandelt von G. vom Rath, N. Jb. 1866. 825; Th. Wolff, Verhandl. des naturhist. Vereins Bonn, **24**, 31. 1867; A. Scacchi, Z. g. G. **24**, 493. 1872 und bei J. Roth, Der Vesuv, S. 380; J. Lemberg, Z. g. G. **28**, 604. 1876; K. Busz, Z. Kr. **19**, 24. 1891.

[3] Beispiele siehe oben S. 245. Vergl. darüber u. a. Lemberg, Z. g. G. **28**, 600. 1876. J. G. Bornemann, Jahrb. der kgl. preuss. geol. Landesanst. für 1887. S. 271. 1888.

manche dieser Mineralien, die man nach ihrem Auftreten in Blasen u. s. w. für sublimirt ansehen möchte, unter andern auch die in den Kalkblöcken der Somma sich findenden Mineralien aus Chloridschmelzen entstanden sind, denn man hat solche Chloridmassen in Bomben, die kurz nach ihrem Niederfallen gesammelt waren, wiederholt aufgefunden [1]. Dass man später diese Chloride nicht mehr antrifft, ist aus ihrer Löslichkeit leicht erklärlich.

Ueberhaupt darf man die in den Blasenräumen von Eruptivgesteinen auftretenden primären Mineralien nicht immer ohne weiteres als Sublimationsprodukte ansprechen. Die mit einiger Wahrscheinlichkeit als sublimirt anzusehenden Mineralien haben meist andere Beschaffenheit (andere Farbe, Ausbildung u. s. w.) als dieselben Mineralien im Gestein oder kommen überhaupt gar nicht im Gestein vor. Mineralien dagegen, welche in gleicher Beschaffenheit in den Blasenräumen und im Gestein vorkommen, können vielfach auch die gleiche Entstehung haben. So finden sich z. B. in den Blasenräumen des Dolerits von Londorf nach A. Streng [2] Augit, Plagioklas, Olivin, Apatit, Titaneisen, ausserdem Hornblende und Tridymit. Die beiden letzteren kommen im Gestein nicht vor, sie sind vielleicht durch Sublimation, vielleicht auch durch heisses Wasser gebildet, die andern kommen in derselben Beschaffenheit im Gestein vor und sind, wie Streng ausführt, in diesem entstanden, sie waren schon da, ehe die Blase sich bildete. Durch die Bildung der Blase wurde das zähflüsssige Magma zurückgedrängt und die Krystalle ragen nun in einen Hohlraum hinein.

2. Plutonische Exhalationen und die daraus gebildeten Mineralien.

Exhalationen, welche die Erstarrung der Tiefengesteine begleiten, sind der direkten Beobachtung nicht zugänglich, da die Erstarrung nicht an der Erdoberfläche, sondern in der Tiefe erfolgt. Dass das Magma der Tiefengesteine „agents minéralisateurs“ enthielt, die bei seiner Erstarrung frei wurden, schliessen wir aus den Veränderungen, die wir in den Gesteinen beobachten, durch die die Tiefengesteine hindurchgedrungen sind, und aus dem chemischen Bestand der Mineralien, die sich auf Gängen und Lagern in der Nähe von Tiefengesteinen finden und durch ihre Verbindung mit diesen Gesteinen darauf hinweisen, dass sie mit ihnen in genetischem Zusammenhang stehen.

Exhalationen aus sauren Gesteinen. An die sauren Eruptivgesteine, hauptsächlich Granit, ist namentlich Zinnstein mit seinen Begleitern gebunden. Ueberall auf der Erde, wo Zinnstein in Gängen auftritt, setzen diese in Granit oder seinem Nebengestein auf und überall stellen sich die gleichen Begleitmineralien ein und ist das Nebengestein in charakteristischer Weise verändert.

[1] Vergl. u. a. A. Scachi, Z. g. G. 1872, S. 505.
[2] N. Jb. 1888, II. S. 206.

Die Mineralien, welche Zinnstein begleiten, sind namentlich[1]: Wolframit (mit Scheelit und Stolzit), Kupfersulfide (Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies), Arsenkies, verschiedene Wismutherze, Schwefelkies, Eisenglanz, Molybdänglanz, zuweilen Columbit, Tantalit, Rutil, Anatas, Zirkon, verschiedene Uranverbindungen u. s. w. in Verbindung mit Quarz und Mineralien, die Fluor, Bor oder Phosphor enthalten, namentlich: Flussspath, Lithionglimmer und Zinnwaldit, Topas, Turmalin, Apatit; ferner Beryll, Steinmark und andere.

Die Entstehung dieser Mineralien haben schon Elie de Beaumont und Daubrée in befriedigender Weise durch die Annahme erklärt, dass flüchtige Fluor- und Borverbindungen nach dem Emporsteigen des Eruptivgesteins in das Nebengestein eingedrungen seien und durch pneumatolytische Processe zur Bildung jener Mineralien geführt haben. Diese Annahme gründet sich hauptsächlich auf die stete Verbindung der Zinnsteingänge mit Granit, auf die Gegenwart von Fluor- und Bor-haltigen Mineralien in Granit und den Gängen, auf die Umwandlung des Nebengesteins in Greisen, Glimmerfels, Quarzfels, Zwittergestein, Turmalin- oder Topasfels, und sie wird unterstützt durch das Experiment. Wie wir oben gesehen haben, können manche der Mineralien, die für die Zinnsteingänge charakteristisch sind, besonders Zinnstein selbst, durch Einwirkung von Wasserdampf auf die Dämpfe der Metallchloride oder Fluoride nachgebildet werden und es wäre die Entstehungsweise des Zinnsteins etwa der des vulkanischen Eisenglanzes an die Seite zu stellen. Bei der Zersetzung der Metallfluoride durch Wasserdampf entsteht Flusssäure, die nun energisch die Mineralien des umgebenden Gesteins angreift, wodurch neue flüchtige und nichtflüchtige Fluorverbindungen, wie Siliciumfluorid, Fluorcalcium, Fluoraluminium und andere entstehen müssen, die auf einander, auf die Mineralien des Nebengesteins und auf die in den aufsteigenden Wasserdämpfen sonst noch enthaltenen Verbindungen einwirken, unter denen wir namentlich Borverbindungen, wie Fluorbor und Borsäure mit Sicherheit anzunehmen haben; die Reaktionsprodukte dieser Verbindungen sind die oben genannten Mineralien, deren Entstehung im einzeln weiter nicht zu verfolgen ist. Aus Versuchen von W. Bruhns scheint hervorzugehen, dass solche Umwandlungen schon bei niederen Temperaturen möglich sind, indem die Gegenwart von Fluor in den meisten Fällen wesentlich dazu beiträgt, eine Krystallisation auch bei niederen Temperaturen zu erleichtern und zu beschleunigen[2].

Ein direkter Beweis dafür, dass im Granitmagma flüchtige Fluor- und

---

[1] Vergl. J. H. L. Vogt, Ueber die durch pneumatolytische Processe an Granit gebundenen Mineral-Neubildungen. Zeitschr. für prakt. Geologie 1894, 458—465 und Beiträge zur genetischen Klassification der durch magmatische Differentiationsprocesse und der durch Pneumatolyse entstandenen Erzvorkommen. Ebenda 1895 145—156. J. Roth, Chem. Geologie **3**, 201—210.

[2] N. Jb. 1889, II. S. 65. Vergl. auch oben S. 267.

Chlorverbindungen vorhanden gewesen sind, liegt in der Thatsache, dass manche Granite (z. B. von Zinnwald-Altenberg in Sachsen) Fluor-, Chlor- und Zinnhaltige Mineralien (Topas, Glimmer, Zinnstein) als ursprüngliche Bestandtheile enthalten. Die Umwandlungen, welche die Emanationen hervorgerufen haben, erstrecken sich auf den Granit selbst und auf sein Nebengestein. Besonders verbreitet und charakteristisch ist die Umwandlung des Granit in Greisen; der Feldspath des Granits ist zerstört worden und an seine Stelle ist Quarz oder auch Topas getreten, der Biotit wird durch Muscovit oder Lithionglimmer ersetzt und das ganze Gestein von Zinnstein, Topas, Turmalin, Flussspath u. s. w. imprägnirt. Local überwiegt bald das eine, bald das andere Mineral und je nachdem sind die umgewandelten Gesteine als Quarzfels, Glimmerfels, Topasfels, Turmalinfels u. s. w. zu unterscheiden. Die Umwandlungen sind in neuerer Zeit unter andern von K. Dalmer[1] an dem Altenberger Granitstock genauer untersucht worden. Der Granit dieses Stockes ist ein Albitgranit, der als ursprünglichen Gemengtheil auch Topas führt; er wird in den verschiedensten Richtungen von überaus zahlreichen Gangspalten und Klüften durchzogen, an deren Seiten eine Umwandlung des Granits in zinnführendes Zwittergestein stattgefunden hat. Diese Umwandlung besteht in einer Verdrängung des Feldspaths durch Topas und grünen fluorhaltigen Glimmer, ferner in einer Imprägnation des Gesteins mit Zinnstein und andern Erzen; beides, Umwandlung und Imprägnation ist erst nach der Festwerdung des Granits erfolgt, aber noch zu einer Zeit, als die tieferen Theile der Granitmasse noch heiss waren und Gase emanirten. Diese drangen auf Spalten in den bereits verfestigten Granit und sein Nebengestein ein und zersetzten sie unter Bildung von neuen Mineralien, wie etwa die Fumarolen der Jetztzeit das angrenzende vulkanische Gestein.

An andern Orten (Telemarken, Tamaya, Swartdal) treten Kupfererzgänge auf, die sich in geologischer Beziehung direkt den normalen Zinnsteingängen anschliessen, aber keinen Zinnstein führen und deswegen von Vogt als „Zinnsteingänge mit Kupfererz statt Zinnstein“ bezeichnet werden. Mineralogisch gekennzeichnet sind diese Gänge durch Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz, hier und da auch Eisenglanz, Bleiglanz und Zinkblende, Fahlerz, Arsen-, Wismuth- und Uranerze, gediegenes Gold, Silber, Kupfer, daneben Titaneisen, Rutil u. a. in Combination mit Quarz, Alkaliglimmer (Muscovit), Kalkspath und Dolomit, Flussspath (bisweilen so massenhaft, dass der Gang auf Flussspath bebaut wird), weiter Turmalin (oft in überwiegender Menge als Turmalinfels und Luxullianit), Beryll und Apatit. Wie die echten Zinnsteingänge treten auch diese in Verbindung mit Granit auf, und sind gerade so wie jene durch die Umbildung des Granits zu Greisen

[1] Erläuterungen zur geol. Specialkarte des Königreichs Sachsen. Section Altenberg-Zinnwald 1890. Referat im Chem. Centralblatt 1891, I. S. 82.

charakterisirt, so dass für sie eine gleiche Entstehungsweise angenommen werden kann.

So wie diese Mineralien ist wahrscheinlich auch der Kryolith, der in Grönland innerhalb eines kleinen Granitmassivs gangförmig auftritt und von Flussspath, Zinnstein, Wolframit, Arsenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Columbit, Quarz und andern Mineralien begleitet wird, auf pneumatolytischem Wege entstanden. Es wäre dies ein Beispiel für ganz besonders reichliche Emanation von Fluoriden.

Auch die in den Granitpegmatitgängen auftretenden Mineralien: Zinnstein, Wolframit, Columbit, Topas, Flussspath, Turmalin, Beryll, Apatit, Monazit und andere sind mit gleicher Wahrscheinlichkeit als pneumatolytische Produkte zu betrachten. Ebenso die in gewissen Mineralgängen der Alpen auftretenden Mineralien: Quarz, Rutil, Anatas, Brookit, Eisenglanz, Apatit, Flussspath, Adular, Periklin, Turmalin und Axinit.

In analoger Weise ist die Bildung vieler anderer Mineralien zu erklären, die ihrem Vorkommen nach an Tiefengesteine gebunden sind, ihrer Natur nach aber weder wie diese aus dem Schmelzfluss ausgeschieden, noch durch Verwitterung später aus ihnen entstanden sein können. Es gilt dies namentlich von Mineralien, die in den nephelinsyenitischen Pegmatitgängen von Südnorwegen auftreten und in neuerer Zeit von W. C. Brögger[1] nach allen Richtungen hin eingehend untersucht worden sind; wir lassen hier Brögger selbst reden:

„Das allgemeine magmatische „agent minéralisateur", das Wasser, welches gewiss auch auf unseren Gängen eine bedeutende mineralbildende Rolle gespielt haben muss, ist offenbar für die Bildung zahlreicher Gangmineralien nicht allein genügend gewesen; ihre Zusammensetzung weist häufig auf besondere, kräftige „agents minéralisateurs" hin, ohne welche ihre Bildung nicht stattfinden konnte, nämlich besonders auf Verbindungen von Fluor, Chlor, Borsäure. Die Anzahl der Mineralien, welche selbst in ihrer Zusammensetzung Fluor, Chlor und Borsäure oder mehrere derselben führen, ist auf unseren Gängen sehr bedeutend; noch grösser ist aber gewiss die Anzahl der durch Vermittlung dieser „agents minéralisateurs" gebildeten Substanzen, indem gewiss manche, durch ihre Hülfe gebildeten Mineralien selbst nicht Fluor, Chlor oder Borsäure in ihrer Zusammensetzung führen, wie es z. B. mit Zirkon, Thorit, Perowskit u. s. w. der Fall sein dürfte. Es ist nun wahrscheinlich, dass die Exhalationen von Fluor, Chlor und Bor-reichen Verbindungen, welche durch ihre Zersetzung die grosse Anzahl der auf unsern Gängen vorkommenden pneumatolytischen Mineralien liefern konnten, durch längere Zeiträume

[1] Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite. Z. Kr. **16**, 158. 1890.

während der Gangbildung stattgefunden haben, und dass dementsprechend die durch ihre Vermittlung gebildeten pneumatolytischen Mineralien deshalb theilweise in verschiedenen Stadien der Gangbildung sich absetzen konnten;" ein Theil hat sich nach Brögger's Ansicht schon während der Erstarrung des Magmas, der grössere Theil nach beendeter Erstarrung aus Dämpfen allein, oder unter Mitwirkung pneumatolytischer Processe aus dem Magma und aus einer wässerigen Lösung abgeschieden. Die wichtigsten der in den genannten Gängen auftretenden, unter Mitwirkung pneumatolytischer Processe gebildeten Mineralien sind nach Brögger:

	Fluor	Borsäure	Schwefel		Fluor	Borsäure	Schwefel
Rosenbuschit	5·83	—	—	Löllingit		mit	72·17 As
Låvenit	3·82	—	—	Melinophan	5·43	—	—
Wöhlerit	2·98	—	—	Leukophan	5·94	—	—
Hiordahlit	5·83	—	—	Flussspath	48·72	—	—
Mosandrit	2·06	—	—	Turmalin	ca. 0·75	ca. 9·00	—
Johnstrupit	5·98	—	—	Cappelinit	—	17·13	—
Pyrochlor	ca. 4·00	—	—	Datolith	—	21·88	—
Melanocerit	5·78	3·19	—	Nordenskiöldin	—	25·33	—
Karyocerit	5·63	4·70	—	Hambergit	—	37·16	—
Tritomit	3—4	7—8	—	Molybdänglanz	—	—	41·03
sog. Erdmannit	—	ca. 8	—	Zinkblende	—	—	33·00
Homilit	—	16·51	—	Eisenkies	—	—	53·33
Sodalith mit	7·31 Cl	—	—	Bleiglanz	—	—	13·40
Helvin	—	—	5·71	Kupferkies	—	—	34·89

Hierzu treten noch die Mineralien, welche jetzt keinen Bestandtheil der „agents minéralisateurs" mehr enthalten, wie Zirkon, Thorit, Perowskit, Xeno tim, Titanit u. a., aber nach ihrem Vorkommen mit den andern Mineralien höchstwahrscheinlich ebenfalls unter Mitwirkung pneumatolytischer Processe entstanden sind.

Exhalationen aus basischen Gesteinen. Alle die genannten, durch plutonische Exhalationen gebildeten Mineralien stehen mit sauren Eruptivgesteinen in Verbindung, unter den „agents minéralisateurs" spielt Fluor eine Hauptrolle und unter den Mineralien sind Fluorverbindungen reichlich vertreten; Chlorverbindungen treten gänzlich zurück. Gerade umgekehrt ist das Verhältniss von Fluor- zu Chlorverbindungen bei den Mineralien, die mit basischen Eruptivgesteinen in Verbindung stehen und durch Exhalationen nach der Eruption von basischen Gesteinen entstanden sind.

Nach den Untersuchungen von Vogt[1], die sich vorzugsweise auf die norwegischen Mineralgänge erstrecken, stehen mit basischen, zu der Gabbrofamilie gehörenden Eruptivgesteinen zahlreiche (hunderte) Apatitgänge in einer solchen genetischen Beziehung. Die wichtigsten Mineralien in diesen

[1] J. H. L. Vogt, Beiträge zur genetischen Klassification der durch magmatische Differentiationsprocesse und der durch Pneumatolyse entstandenen Erzvorkommen. Zeitschr. f. prakt. Geologie 1895, 444—459 und 465—484.

Gängen sind: Apatit, und zwar Chlorapatit, worin Fluor gänzlich zu fehlen scheint, manchmal in überwiegender Menge vorhanden; Rutil füllt manchmal mit Apatit zusammen die Gänge, und der Bedarf an Rutil in der Technik wird aus diesen Gängen gedeckt; Titanit, Titaneisen und Eisenglanz; Magnetkies: Magnesiaglimmer, Enstatit, Hornblende; Albit, Oligoklas und Skapolith; Quarz und Kalkspath. Flussspath, Topas, Lithionglimmer, Beryll und mehrere andere Mineralien der Zinnsteingänge fehlen vollständig.

Die Mehrzahl der Gänge setzt innerhalb der Gabbromassive auf, die übrigen in den benachbarten krystallinischen Schiefern; nur in diesen tritt Quarz in erheblicher Menge auf, in den andern fehlt er fast ganz. Der Skapolith findet sich in dem Salband, da wo die Apatitgänge das Gabbrogestein durchsetzen, und ist aus dem Plagioklas dieses Gesteins hervorgegangen, wie Vogt annimmt, durch die Einwirkung von heissen Chloridlösungen.

Die Entstehung der Apatitgänge erklärt Vogt wie folgt:

„In dem ursprünglichen, noch feurig-flüssigen Gabbromagma hat aufgelöste Salzsäure (mit etwas Salzsäure) mehr oder weniger Phosphorsäure nebst etwas Titansäure u. s. w. aus dem Magma extrahirt; später ist diese Salzsäure-Phosphorsäure- oder Chlorid-Phosphat-Lösung zur Eruption (Emanation) gekommen; die Phosphorsäure hat sich als Apatit abgesetzt und die Salzsäure (oder das Chlorid) ist in das Nebengestein hineingepresst worden und hat hier die Umbildung von Plagioklas zu Skapolith veranlasst.“

Wenn der Extraktionsprocess vielleicht auch etwas anders verlaufen ist und einfach in einer Exhalation der flüchtigen Stoffe aus dem Magma bestand, so ist doch wohl als sicher anzunehmen, dass die Chloride, welche als „agents minéralisateurs“ die Bildung des Chlorapatits und der begleitenden Mineralien bewirkt, und die Umwandlung des Plagioklas in Skapolith herbeigeführt haben, in dem Gabbromagma enthalten waren, und bei dessen Erstarrung frei geworden sind. Die Umwandlung der basischen Feldspathgesteine in Skapolithgesteine der Apatit-Ganggruppe entspricht der Greisen-Metamorphose in den sauren Gesteinen der Zinnstein-Ganggruppe.

Dass aus den sauren Eruptivmagmen mehr Fluor- als Chlorverbindungen, aus den basischen mehr Chlor- als Fluorverbindungen entweichen, ist kaum anders als durch die Annahme zu erklären, dass es in der Tiefe nicht nur zu einer Scheidung von chemisch differenten Theilmagmen aus einem Hauptmagma kommen kann[1], sondern dass diese Theilmagmen auch die flüchtigen Stoffe, die sie zum Theil in überkritischem Zustand, vielleicht auch zum Theil dissociirt enthalten, in verschiedenem Grade zu absorbiren vermögen und dass von den Halogenen Fluor vorzugsweise in die sauren, Chlor in die basischen Magmen übergeht.

[1] Vergl. darüber im folgenden Abschnitt S. 311.

3. Exhalationen aus Sedimentgesteinen.

Wenn in der Tiefe Kohlenlager in Brand gerathen, so werden die Kohlen einer Destillation unterworfen, und liefern allerhand flüchtige Produkte, aus denen mancherlei Mineralien entstehen; es wurden bisher beobachtet Salmiak, schwefelsaures Ammoniak (Mascagnin), Keramohalit, Ammoniak-, Eisen- und Kalialaun, Schwefel, Realgar, Auripigment, Arsenige Säure, Wismuthglanz, Phosphoreisen (Fe_7P_2 aus Vivianit reducirt) und andere. Ihre Bestandtheile stammen aus der Kohle oder den in der Kohle enthaltenen Mineralien.

Es können sich in Kohlenlagern sogar Mineralien durch Sublimation bilden, ohne dass das Lager selbst zu brennen braucht. Die hierzu nöthige Wärme wird durch die Oxydation der Kiese erzeugt; die anfangs nur geringe Wärme beschleunigt die Oxydation und die hierdurch immer mehr steigende Wärme führt schliesslich stürmische Zersetzung der Kiese herbei, wodurch bei unzureichendem Luftzutritt Schwefel frei wird und sublimirt[1]. Bei fortschreitender Erhitzung und genügendem Luftzutritt geräth schliesslich das Kohlenlager in Brand und liefert die oben genannten Sublimationsprodukte.

Ausser den festen Sublimationsprodukten bilden sich in Kohlen- und Petroleumlagern nicht selten leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, die bei gegebener Gelegenheit oft mit Gewalt an die Oberfläche dringen. J. Walther hält es für möglich, dass durch Reduktion aus kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen der Graphit entstanden sei, der auf Ceylon Gänge im Gneiss füllt[2].

Starke Schwefelwasserstoffexhalationen, wie man sie z. B. im Meere unfern Mesolungi in Griechenland[3] und in den Tümpeln der Erdfälle bei Gera[4] beobachtet hat, erhalten ihre Gase, wie die Schwefelquellen, aus Gyps oder andern Sulfaten, die sich in der Zersetzung befinden. Der von ihnen abgesetzte Schwefel ist kein Sublimations- sondern ein Zersetzungsprodukt aus wässeriger Lösung.

III. Aus schmelzflüssiger Lösung erstarrte Mineralien.

Die aus Schmelzfluss erstarrten Mineralien finden wir in der Natur immer mit andern, auf gleiche Weise entstandenen Mineralien vereinigt. Der Schmelzfluss, aus dem sie sich abgeschieden haben, ist daher als eine gemischte Lösung zu betrachten, sein Erstarrungsprodukt nennen wir ein Gestein, und die aus schmelzflüssiger Lösung erstarrten Gesteine fassen wir als Eruptivgesteine zusammen.

---

[1] Loretz, N. Jb. 1863, 673; auch Arzruni, Z. Kr. **8**, 339. 1884.
[2] Z. g. G. **41**, 359—364. 1889.
[3] G. vom Rath, N. Jb. 1882, I, 233.
[4] Th. Liebe, Jahresber. der Gesellsch. von Freunden der Naturw. in Gera. 1878—1883. S. 119—126.

Die Mineralien der Eruptivgesteine. Die wichtigsten Gemengtheile der Eruptivgesteine sind:

1) Quarz, selten Tridymit.

2) Feldspath und die feldspathähnlichen Mineralien: Kalifeldspath (Orthoklas und Mikroklin), Natronfeldspath (Albit), Kalkfeldspath (Anorthit) und ihre viel häufigeren Mischungen, die Kalknatronfeldspathe (Oligoklas, Andesin, Labradorit, Bytownit); ferner Nephelin und Elaeolith, Leucit, Melilith, Sodalith, Nosean und Hauyn.

3) Die eisen- und magnesiahaltigen Silicate: Olivin, Glimmer, Amphibole, Pyroxene (Enstatit, Bronzit, Hypersthen, Diallag, Augit).

4) Erze und die sogenannten accessorischen Gemengtheile: Magneteisen, Titaneisen, Spinell, Chromspinell, Eisenglanz, Zirkon, Titanit, Perowskit, Schwefelkies, Magnetkies, Apatit, Granat und andere.

Ordnen wir die wesentlichen Gemengtheile nach abnehmendem Kieselsäuregehalt, so bekommen wir die folgende Reihe (die beigefügten Zahlen geben die Procente der Kieselsäure an):

Quarz	100	Hypersthen	ca. 47
Albit	68·6	Bytownit	49·1—43
Oligoklas	68·6—61·9	Muscovit (Kaliglimmer)	ca. 45
Kalifeldspath	64·7	Nephelin	ca. 44
Andesin	61·9—55·4	Biotit	ca. 43
Bronzit	ca. 57	Hornblende	ca. 43
Leucit	56	Olivin	41·5
Diallag	53	Melilith	38
Labradorit	55·4—49·1	Sodalith	ca. 37
Augit	50	Haüyn	ca. 34

Neben den Mineralien tritt in vielen Gesteinen auch Mineralsubstanz auf, die nicht zur Krystallisation gekommen, sondern als Glas erstarrt ist. In der Regel tritt die Glasmasse gegenüber den Krystallen sehr zurück, manchmal aber überwiegt sie oder bildet fast ausschliesslich das Gestein.

Association. Bestimmte Gesetze, nach denen die Association der wesentlichen Gemengtheile erfolgte, hat man bisher nicht gefunden und es werden solche in dem Sinne, wie man geglaubt hat, nicht bestehen[1]. Dagegen ist es erklärlich, dass Magneteisen häufiger mit dem basischen Olivin oder Augit zusammen vorkommt als mit Quarz, dass Quarz mit den sauren Gemengtheilen häufiger auftritt, als mit den basischen; jedoch steht die Häufigkeit des Zusammenvorkommens nicht immer im geraden Verhältniss zum Kieselsäuregehalt, denn Quarz kommt z. B. häufiger mit Hornblende, als mit kieselsäurereicherem Augit vor. Quarz ist zusammen mit Leucit noch nicht angetroffen worden, während er mit dem kieselsäurereicheren Kalifeldspath häufig zusammen vorkommt. Kaliglimmer findet sich nie in vulkanischen, nur in plutonischen Gesteinen,

[1] Vergl. F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie I, 646.

hauptsächlich zusammen mit Quarz und Kalifeldspath. Gründe dafür, dass gewisse Mineralien mit einander vorkommen, andere sich ausschliessen, können wir mehr vermuthen als bestimmt angeben. Ausschlaggebend ist vor allem die chemische Zusammensetzung des Gesteins (S. 242), und bei annähernd gleicher Zusammensetzung spielten jedenfalls der Druck, unter dem die Erstarrung erfolgte, und die agents minéralisateurs eine Rolle, deren einzelne Phasen wir aber nicht zu verfolgen vermögen.

Calciumcarbonat in Eruptivgesteinen. In der Regel tritt Calciumcarbonat in den Eruptivgesteinen in einer Weise auf, dass an seiner secundären Natur gar kein Zweifel sein kann, es ist eins der häufigsten Verwitterungsprodukte. Bisweilen scheint es sich jedoch gleichzeitig mit andern Gemengtheilen des Gesteins ausgeschieden zu haben. So ist zunächst Calciumcarbonat ein Bestandtheil von Cancrinit, einem Mineral, das in gewissen Tiefengesteinen (Eläolithsyenit) auftritt und als Verbindung des Nephelinsilicats mit Calciumcarbonat aufgefasst werden kann. Aber auch für sich allein tritt Calciumcarbonat als Kalkspath manchmal in einer Weise in Eruptivgesteinen auf, die eine secundäre Entstehung auszuschliessen scheint. Kalkspath füllt nicht nur die Zwischenräume zwischen den andern Mineralien aus, sondern tritt auch in schriftgranitischer Verwachsung mit diesen auf, was deutlich auf gleichzeitige Entstehung hinweist; er enthält ferner die Mineralien, die als Gemengtheile des Gesteins auftreten, in sich eingeschlossen, ebenso wie er, allerdings viel seltener, als Einschluss in dem einen oder andern Mineral vorkommt. Hierdurch erscheint es kaum einem Zweifel unterworfen, dass bei der Erstarrung mancher Gesteine Kalkspath auf ganz ähnliche Weise wie die übrigen Mineralien auskrystallisirt sei, und der hohe Druck, unter dem die Verfestigung dieser Gesteine sich vollzog, müsste dann als hinreichend für die Existenzfähigkeit des Calciumcarbonats im Magma und für die Bildung von Kalkspath angesehen werden [1]. Das Calciumcarbonat könnte ein ursprünglicher Bestandtheil des Magmas sein, es könnte aber auch, und darauf deuten öfters die Beobachtungen hin, von dem emporsteigenden Magma aus durchbrochenen Kalklagern aufgenommen sein. In diesem Falle müsste der Kalkstein von dem Magma aufgelöst sein, um erst bei der Erstarrung desselben, gleichzeitig mit andern Mineralien (Nephelin, Aegirin, Feldspath, Olivin) zu krystallisiren [2].

Das Magma. Die Substanz aller dieser Mineralien stammt aus unbekannten Tiefen der Erde und ist in flüssigem Zustand auf Spalten empor-

[1] Ueber die Schmelzbarkeit von Calciumcarbonat unter Druck vergl. oben S. 63.

[2] Vergl. über diese Frage F. Zirkel, Petrographie I, 434, 777; II, 13 und namentlich 516. — E. Weinschenk, Ueber das granitische Centralmassiv und die Beziehungen zwischen Granit und Gneiss (Abhandlgn. der kgl. bayer. Akad. der Wissensch. II. Cl. Bd. 18. III. Abtheil. S. 88—95) und die werthvolle Abhandlung: A. G. Högbom, Ueber das Nephelinsyenitgebiet auf der Insel Alnö (Geol. Fören. i. Stockholm Förhandl. Bd. 17. 1895. S. 109, 141, 218, 222 u. a.).

gestiegen und entweder an der Oberfläche der Erde (vulkanische Gesteine), oder unter der Oberfläche (plutonische Gesteine) erstarrt. Ihre gesammte ursprüngliche Substanz, in flüssigem Zustand gedacht, nennen wir Magma. Die Beobachtungen an den noch jetzt thätigen Vulkanen lehren uns, dass die Zusammensetzung des Magmas eine andere war, als die seines Erstarrungsproduktes ist, denn wir sehen, dass aus dem flüssigen Magma während seiner Erstarrung ganz ausserordentlich grosse Mengen von flüchtigen Bestandtheilen entweichen, namentlich Wasserdampf, daneben Kohlensäure, Salzsäure, schweflige Säure, Flusssäure, Chlornatrium und andere Chloride, Borsäure u. s. w.[1] Alle diese Stoffe sind in dem Magma enthalten gewesen und haben mit denen, die wir jetzt in dem erstarrten Gestein vorfinden, eine Lösung gebildet. Hohe Temperatur und starker Druck hielt in der Tiefe das empordringende Magma flüssig und homogen; je mehr sich aber das Magma der Erdoberfläche nähert, desto geringer wird der Druck und desto mehr nimmt die Temperatur durch Wärmeabgabe an die Umgebung ab. Hand in Hand damit geht eine Veränderung des Magmas, die flüchtigen Bestandtheile beginnen zu entweichen, bilden Sublimationsprodukte oder dringen in das Nebengestein ein, durchtränken und erwärmen es, und bewirken oft Neubildungen von Mineralien, andere vereinigen sich in der Lösung zu festen Verbindungen zum Theil erst, nachdem das Magma als Lava zu Tage getreten ist, zum Theil schon vorher in der Tiefe, so dass die Lava bei ihrem Austritt manchmal noch eine homogene Lösung ist, manchmal aber schon Krystallausscheidungen enthält.

Die meisten der die Eruptivgesteine bildenden Mineralien kann man aus Schmelzflüssen, die nur Kieselsäure und die entsprechenden Basen enthalten, ohne Zusatz von Wasser oder flüchtigen Bestandtheilen nachbilden, so dass auch bei ihrer natürlichen Bildung jene flüchtigen Bestandtheile keine wesentliche Rolle gespielt zu haben brauchen. Andere, und besonders die, welche die Hauptgemengtheile der sauren Gesteine bilden, als Quarz, Orthoklas, Mikroklin, Muscovit, Hornblende hat man auf diesem Weg noch nicht darstellen können, hat vielmehr gefunden, dass sie, in eine solche schmelzflüssige Lösung eingetragen, wohl gelöst werden, bei dem Erkalten aber nicht wieder sich ausscheiden und hat daraus geschlossen, dass die agents minéralisateurs bei ihrer Bildung eine grosse Rolle gespielt haben; andere, wie der chlorhaltige Sodalith, der schwefelhaltige Hauyn und Nosean, der borhaltige Turmalin, wasserstoff- und fluorhaltiger Glimmer zeigen schon durch ihre Zusammensetzung, dass sie unter Mitwirkung der im Magma absorbirten flüchtigen Elemente entstanden sind.

Die Viscosität des Magmas hängt von seiner Zusammensetzung ab und steigt mit dem Kieselsäuregehalt. Nach Beobachtungen an Schlacken wird die

[1] Siehe das vorhergehende Capitel S. 283.

Dünnflüssigkeit sehr stark durch FeO, MnO und PbO befördert, weniger durch MgO und CaO, während ein mässig bedeutender K_2O-gehalt in mittel- und stark sauren Schmelzflüssen eine bemerkenswerthe Steifflüssigkeit bewirkt. Kleine Al_2O_3-gehalte zeigen keine hervortretenden Aeusserungen, hohe Al_2O_3-gehalte dagegen bewirken in mässig und stark sauren Schmelzflüssen eine beträchtliche Steifflüssigkeit, während basische, gleichzeitig CaO, MgO und Al_2O_3-reiche Schlacken (Melilith- und Gehlenitschlacken) ziemlich dünnflüssig sind. Die Unterschiede in Bezug auf Viscositätsgrad der am weitesten von einander stehenden Silicatgemische sind daher sehr bedeutend. Bei derselben mässigen Erhitzung über den Schmelzpunkt fliessen die stark basischen und FeO- oder FeO + MgO-reichen Schlacken (die Fayalitschlacken) beinahe ebenso dünn wie Wasser, die stark sauren, FeO + MgO-armen, aber Al_2O_3-reichen Schmelzmassen so steif wie Theer; selbst bei einer Ueberhitzung von mehreren 100° C. sind die letzteren Schmelzmassen fortwährend sehr zähflüssig. Die Viscosität der eruptiven Magmata wird aller Wahrscheinlichkeit nach von dem aufgelösten Wasser beeinflusst und zwar in der Weise, dass das Magma durch das Wasser dünnflüssiger wird[1]. Da der Flüssigkeitsgrad saurer und basischer Gesteine wohl ziemlich in der gleichen Weise durch Wasser verändert wird, so ist anzunehmen, dass die Magmata der basischen Eruptivgesteine (Gabbro, Basalt) unter sonst gleichen physikalischen Bedingungen dünnflüssiger gewesen seien als die der sauren Gesteine (Granit, Liparit).

Reihenfolge der Ausscheidungen. Was aus den entweichenden Bestandtheilen wird, haben wir gesehen und haben wir später noch zu verfolgen; die in der Lösung verbleibenden Stoffe werden bei sinkender Temperatur starr, und aus dem vorher flüssigen Magma wird ein festes Gestein. Die Gesetze, nach denen die Ausscheidungen erfolgen, sind dieselben, die auch für gemischte Lösungen gelten, und die Reihenfolge und Zusammensetzung der sich ausscheidenden Krystalle wird wie bei diesen von der Löslichkeit und dem Mengenverhältniss ihrer Stoffe, von der Temperatur und dem Druck beeinflusst, und kann sich mit diesen ändern (S. 242).

Was zunächst die Reihenfolge der Ausscheidungen anbetrifft, so mag hier noch einmal besonders betont werden, dass die immer wieder auftauchende Ansicht[2], die am schwersten schmelzbaren Mineralien müssten sich zuerst ausscheiden, unrichtig ist; diese Reihenfolge steht mit dem Grad der Schmelzbarkeit in keinem Zusammenhang, da die Temperatur, bei der ein Körper aus einem flüssigen Gemenge krystallisirt, immer unter seinem Schmelzpunkt liegt und sich bei einem Gemenge mehrerer Körper nicht proportional mit der

[1] Vergl. J. H. L. Vogt, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1893. Juliheft.
[2] Z. B. bei C. Dölter, Allgemeine chemische Mineralogie. S. 213.

Schmelzbarkeit ändert[1]. Nicht von ihrer Schmelzbarkeit hängt es ab, ob sich eine Verbindung ausscheidet, sondern von ihrer Löslichkeit in dem Magma unter den gerade herrschenden Verhältnissen. Nach den Beobachtungen, die man an andern Lösungen anstellen kann, ist es nicht gerade wahrscheinlich, dass die Bildungsperioden der einzelnen Mineralien scharf getrennt sind, vielmehr wird man anzunehmen haben, dass die Bildungsperiode des einen in die des oder der andern übergreift, immer entsprechend der Löslichkeit des betreffenden Minerals in dem Mutterlaugenrest.

Da ferner die Löslichkeit der verschiedenen Verbindungen von Druck und Temperatur nicht gleichmässig beeinflusst wird, vielmehr die Löslichkeitsverhältnisse bei geändertem Druck oder Temperatur sich verschieben können, so wird man die Reihenfolge um so weniger bestimmt ausgeprägt finden, je ungleichmässiger sich während der Erstarrung Druck und Temperatur geändert haben, und eine sprungweise Aenderung dieser Faktoren, wie sie bei den Ergussgesteinen eintritt, wird eine Verschiebung in der Ausscheidungsfolge nach sich ziehen können.

Wenn diese Anschauungen richtig sind, wird man eine für die Mineralien aller Eruptivgesteine gleiche Ausscheidungsfolge überhaupt nicht zu erwarten haben, sondern sie am ersten bei den Tiefengesteinen antreffen und auch hierfür lassen sich nur ganz im allgemeinen gewisse Regeln aus den Beobachtungen ableiten. Rosenbusch[2] hat für die Reihenfolge der Ausscheidungen in den Eruptivgesteinen folgende Regeln aufgestellt:

1) Die krystallinen Ausscheidungen in einem eruptiven Silicatmagma folgen sich nach abnehmender Basicität, so dass in jedem Augenblicke der Gesteinsbildung der noch vorhandene Krystallisationsrückstand saurer ist, als die Summe der bereits auskrystallisirten Verbindungen. Im allgemeinen beginnt die Gesteinsverfestigung mit der Krystallisation der Erze[3] und accessorischen Gemengtheile; darauf folgt die Bildung der eisen- und magnesiahaltigen Silicate, dann die der Feldspathe und feldspathähnlichen Mineralien endlich diejenige der freien Kieselsäure.

2) Die relativen Mengen der in einem eruptiven Silicatmagma vorhandenen Verbindungen wirken bedingend auf die Reihenfolge ihrer Ausscheidungen insofern, als im allgemeinen die in geringeren Mengen vorhandenen früher auskrystallisiren.

---

[1] Vergl. oben S. 68.
[2] Mikroskop. Physiographie der massigen Gesteine. 2. Aufl. S. 10.
[3] Der im ganzen seltene Magnetkies ist jedoch immer eins der letzten Erstarrungsprodukte, während Schwefelkies sich unter den zuerst ausgeschiedenen Mineralien befindet.

Nach der Ansicht von Lagorio[1], der wir uns anschliessen, hängt die Ausscheidungsfolge dagegen nicht von dem relativen Kieselsäuregehalt ab, sondern von der Löslichkeit der sich ausscheidenden Verbindungen, dem Mengen-Verhältniss ihrer Bestandtheile und der Leichtigkeit, mit der die Bestandtheile zu krystallisirten Verbindungen sich vereinigen. Kalisilicate sättigen schmelzende Silicatlösungen sehr schwer, ebenso Thonerde, Natronsilicate schon leichter, dann folgen Silicate mit CaO, MgO, sowie den Oxyden der schweren Metalle (FeO schwerer als Fe_2O_3), ferner Titan, Zirkon und ähnliche, welche überaus leicht ausgeschieden werden. SiO_2 sättigt Silicatlösungen schwer. Je schwerer aber eine Verbindung eine Lösung sättigt, desto schwerer, d. h. desto später scheidet sie sich aus, und in desto grösseren Mengen kann sie von der Lösung aufgenommen werden. Es krystallisiren also aus einem Magma zuerst die Mehrzahl der Mineralien, die wir oben als accessorische Gemengtheile zusammengefasst hatten. Es folgen dann reine Eisensilicate, Magnesiasilicate und die Mischungen beider (also hauptsächlich Hypersthen, Bronzit, Enstatit und Olivin), dann Magnesia-Kalksilicate (monokliner Augit und Hornblende), Magnesia-Kali und Eisen-Kalisilicate (Biotit), Kalk-, Kalk-Natronsilicate (Plagioklase), Natronsilicate (Nephelin, Sodalith, Albit), Kalisilicate (Feldspath und Leucit) und schliesslich freie Kieselsäure (Quarz), die auch manchmal vor dem Kalifeldspath und häufig gleichzeitig mit den Alkalisilicaten sich ausscheidet. Thonerde tritt erst verhältnissmässig spät, nämlich von den monoklinen Augiten ab, in die Gemengtheile ein.

Wie man sieht, ist die von Lagorio aufgestellte Reihenfolge wesentlich dieselbe wie die von Rosenbusch, nur die Ursache wird in etwas anderem gesucht, nämlich in der Natur der Basen und der Löslichkeit ihrer Verbindungen. Wie die Versuche von Lemberg und Lagorio lehren, sind CaO, MgO und FeO der Kieselsäure gegenüber stärker als die Alkalien; sie werden sich daher eher mit Kieselerde verbinden als diese und werden daher, etwa bei gleichem Mengenverhältniss von CaO und Na_2O, eher auskrystallisiren als die Alkalisilicate. Hiermit stimmt die Beobachtung überein, dass die Plagioklase porphyrischer Gesteine um so kalkreicher sind, je früher sie sich ausgeschieden haben. Wenn aber die Bestandtheile einer schwerer löslichen Verbindung im Verhältniss zu denen einer leichter löslichen in geringer Menge vorhanden sind, so kann die leichter lösliche vor der schwerer löslichen krystallisiren[2]. So kann natronreicher und kalkarmer Feldspath vor natronarmem und kalkreichem Feld-

[1] Ueber die Natur der Glasbasis, sowie der Krystallisationsvorgänge im eruptiven Magma. T. M. M. 8, 421—529. 1887. Vergl. auch Iddings, On the Crystallisation of Igneous Rocks. Phil. Soc. Washington, Bull. 11, 65—113. 1889, und vor allem die ausgezeichnete und ausführliche Discussion in F. Zirkel's Petrographie I, 726—776.

[2] Vergl. oben S. 242.

spath, Melilith vor Olivin, Olivin vor Magneteisen, Leucit vor Augit, Feldspath vor Augit u. s. w. krystallisiren. Ein Beispiel für den letzteren Fall liefern uns die Hauptbestandtheile des Basalts. In einem Theil der Basalte überwiegt der Augit vor dem Plagioklas und die Ausscheidungsfolge ist die normale: Augit vor Plagioklas; in einem andern Theil der Basalte (den Doleriten Streng's[1]) tritt der Augit vor dem Plagioklas erheblich zurück und in ihnen krystallisirt der Plagioklas vor dem Augit, die Ausscheidungsfolge hat sich mit dem Mengenverhältniss verschoben. Diese Beispiele beweisen, dass die Ausscheidungsfolge der Mineralien eines Eruptivgesteins nicht allein von ihrem Kieselsäuregehalt und der Natur der Base abhängt, sondern jedenfalls auch von dem Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile. Zweifellos wird sie weiterhin beeinflusst von der Temperatur[2] und dem Druck[3], da durch beide der Grad der Löslichkeit verschoben werden kann; dieser kann endlich auch noch dadurch geändert werden, dass die flüchtigen Bestandtheile bei dem Erstarren mehr und mehr entweichen[4]. Es ist deswegen keinem Zweifel unterworfen, dass sich aus einem erstarrenden Magma, das erhebliche Druckveränderung erfahren hat, dasselbe Mineral und die gleiche Mischung zu verschiedenen Zeiten ausscheiden kann.

Die Struktur der Eruptivgesteine. Die Ausbildung der Gemengtheile und damit die Struktur der Eruptivgesteine und überhaupt „die charakteristischen Contraste zwischen plutonischen und vulkanischen Gesteinen sind in erster Linie Funktionen des Erstarrungsniveaus, d. h. Funktionen von Druck und Temperatur[5]." Das als Lava an die Erdoberfläche tretende Magma erfährt die grössten Aenderungen im Druck und in der Temperatur. Durch die plötzliche Druckverminderung entweichen die in der Tiefe durch den Druck zurückgehaltenen Gase und Dämpfe, und in Folge der starken Abkühlung beginnt an der Aussenfläche alsbald die Erstarrung. Das Magma wird manchmal als homogene Masse fest und bildet ein Glas (Obsidian, Pechstein), in der Regel aber beginnt vor der Erstarrung die Bildung von Mineralien und es scheiden sich diejenigen aus, für die das Magma unter den herrschenden Verhältnissen übersättigt ist, während der Rest der Lava an der Abkühlungsfläche glasig erstarrt. In dem Innern schreitet die Abkühlung nur langsam vor, die zuerst ausgeschiedenen Krystalle können noch weiter wachsen, andere dazu kommen; da ihr Wachsthum von keiner Seite gehemmt ist, können sie sich ringsum mit

[1] Notizblatt des Vereins für Erdkunde zu Darmstadt, IV. Folge, 11. Heft. 1890.
[2] Vergl. oben S. 243.
[3] Vergl. oben S. 67 und S. 244.
[4] Die Regeln, welche die Ausscheidungsfolge der Mineralien beherrschen, würden sich genauer fassen lassen, wenn es gelänge, die Gibbs'sche Phasenregel auf die Vorgänge im Magma anzuwenden. Bei den Complicationen aber, die schon in einer wässerigen Lösung von nur zwei Salzen eintreten können, ist kaum Aussicht vorhanden, die Löslichkeit so vieler Verbindungen in dem Magma zu verfolgen.
[5] F. Zirkel, Petrographie I, 638.

Flächen umgeben, es sind allseitig von Flächen begrenzte Krystalle. Bei der Zähflüssigkeit, die der erstarrenden Lava, besonders der kieselsäurereichen, eigen ist, kann leicht Uebersättigung eintreten, trotzdem sie mit wachsenden Krystallen in Berührung ist. Wenn schliesslich die Uebersättigung bei fortschreitender Abkühlung einen gewissen Grad erreicht hat, tritt in dem Mutterlaugenrest plötzlich Krystallisation ein, und es entsteht eine kleinkrystallinische Masse, in der die vorher entstandenen Krystalle eingebettet liegen, das Gestein hat die für die vulkanischen Gesteine charakteristische porphyrische Struktur; in einer kleinkrystallinischen „Grundmasse" liegen die vorher gebildeten „Einsprenglinge". Die mannigfaltige Ausbildungsweise der Grundmasse, die in den Bezeichnungen mikrogranitisch, granophyrisch, mikropegmatitisch u. s. w. ihren Ausdruck findet, ist vielleicht auf die plötzliche Krystallisation nach eingetretener starker Uebersättigung zurückzuführen; wenigstens beobachtet man oft bei der Krystallisation von stark übersättigten Lösungen oder überkalteten Schmelzen eine ähnliche Ausbildung und Anordnung der krystallinischen Theilchen. Damit würde die Thatsache in Uebereinstimmung stehen, dass die Grundmasse vorwiegend in den sauren Gesteinen jene eigenthümliche Beschaffenheit hat, weil in deren zähem Magma leichter Uebersättigung eintreten kann, als in dem leichter flüssigen Magma der basischen Gesteine [1].

In Folge der plötzlichen Krystallisation tritt eine Temperatursteigerung in den inneren Theilen der Lava ein, die sich nicht selten durch ein Aufglühen auch an der Oberfläche oder in Spalten verräth und die oft eine theilweise Auflösung der Einsprenglinge zur Folge hat, so dass diese corrodirt erscheinen.

Uebrigens ist die porphyrische Struktur eine allerdings häufige, aber nicht durchaus wesentliche Eigenschaft der vulkanischen Gesteine, ihre Ausbildung hängt vielmehr nur davon ab, ob sich in dem Magma ein Theil der Krystalle wesentlich früher gebildet hatte als die andern. Wenn dies aber nicht der Fall war und in dem Magma durch die Abkühlung starke Uebersättigung eingetreten war, so wird bei der Krystallisation gleich sehr viel Substanz ausgeschieden, während ein vielleicht ganz unbedeutender Rest erst nach weiterer Abkühlung krystallisirt. Solche Verhältnisse mögen wohl geherrscht haben bei der Herausbildung der divergentstrahligen Struktur, die in den Diabasen besonders typisch entwickelt ist.

Die Bedingungen für die Herausbildung der porphyrischen Struktur sind um so weniger erfüllt, in je grösseren Tiefen die Krystallisation vor sich geht, weil hier die Abkühlung viel langsamer und stetiger erfolgt, das Wasser des Magmas und die andern flüchtigen Bestandtheile wegen des stärkeren Druckes länger zurückgehalten werden und wegen der geringen Bewegung des Magmas leichter

[1] Dass in manchen Gesteinen die Grundmasse erst nach der Erstarrung ihre jetzige Struktur angenommen hat, haben wir oben (S. 98) gesehen.

Uebersättigung eintreten kann. Der Unterschied zwischen schnell erstarrter Grundmasse und langsam gewachsenen Einsprenglingen verschwindet mit zunehmender Tiefe immer mehr und an Stelle der porphyrischen Struktur mit ungleichmässiger Ausbildung der Gemengtheile tritt die körnige Struktur mit mehr gleichmässiger Ausbildung aller Gemengtheile, die für die plutonischen Gesteine besonders charakteristisch ist.

Die Tiefe, bei der ein Magma zu einem gleichmässig körnigen Gestein erstarren kann, ist nach vorliegenden Beobachtungen gar nicht sehr beträchtlich. Beobachtungen von Brögger[1] in Südnorwegen beweisen unzweideutig, dass schon eine Tiefe von höchstens 600 m genügt hat, um beim Erstarren der nicht die Oberfläche erreichenden Theile eines aus der Tiefe aufgepressten Magmas echte körnige Tiefengesteine (Granit) zu liefern. Da die kieselsäurereichen Magmen schwerer vollkrystallinisch erstarren als die kieselsäureärmeren, so können diese in noch geringerer Tiefe echt krystallinisch körnige Gesteine liefern. Nach Reyer[2] lassen Beobachtungen am Monzoni und bei Predazzo in Südtyrol darauf schliessen, dass das basische Magma schon wenige hundert Meter unter der Meeresfläche, das kieselsäurereiche Magma aber erst in einer Tiefe von 2000 m vollkrystallinische Ausbildung erfahren hat. Weiter nach der Oberfläche zu sind die Gesteine porphyrisch ausgebildet. Körnige Eruptivgesteine, die in tief erodirten Vulkangebieten auftreten, können daher Tiefenbildungen von dem gleichen Magma sein, das an der Oberfläche porphyrische oder glasige Gesteine geliefert hat.

Ausscheidungen, Schlieren und Spaltungen im Magma. In einem noch flüssigen Magma treten Diffusionsströmungen auf, die eine ungleiche Vertheilung des Stoffes zur Folge haben, sobald die Bewegung des Magmas selbst so gering ist, dass hierdurch die verschiedenen Theile nicht mehr durch einander gemengt werden.

Die Strömungen werden verursacht durch die Abkühlung, weniger oder gar nicht durch die Wirkung der Schwere, und sie werden weiter gefördert durch die Krystallisation der ersten Mineralien; sie werden um so stärker werden können, je dünnflüssiger das Magma ist und sie werden um so grössere Verschiedenheit hervorrufen, je langsamer das Magma erstarrt, je länger sie also andauern können.

In welchem Sinne die Abkühlung auf die Zusammensetzung einer gemischten Lösung einwirkt, ist nach den vorliegenden Untersuchungen nicht mit Bestimmtheit zu sagen, jedoch kann man wohl annehmen, dass sich in den kühleren Theilen diejenigen Stoffe ansammeln, für die das Magma am leichtesten gesättigt ist, es sind dies die Sulfide und basischen Bestandtheile, hauptsächlich

[1] Z. Kr. **16**, 224.
[2] Physik der Eruptionen. S. 136.

die oxydischen Erze und Magnesia-Eisensilicate[1]. Durch ihre Anhäufung in den kühleren Theilen tritt hier bald Uebersättigung ein und es beginnt die Krystallisation der Sulfide und der basischen Gemengtheile, wodurch die Uebersättigung vermindert wird. Wie um jeden in einer beliebigen andern Lösung wachsenden Krystall, entstehen auch um diese Diffusionsströmungen, durch die ihnen aus den entfernteren und wärmeren Theilen des Magmas immer mehr Nahrung zugeführt wird. Das Endresultat ist, dass die der Abkühlung zuerst ausgesetzten Theile eines allmählich erstarrten Magmas von geringer Eigenbewegung reicher sind an Erzen und Apatit, überhaupt den oben genannten accessorischen Mineralien und basischen Gemengtheilen, als die andern Theile; auch können die Krystalle dieser Verbindungen in jenen Gesteinspartien grösser sein als in den andern[2].

Je nach dem Orte nun, an dem die volle Erstarrung des Magmas erfolgt, tritt der Unterschied in seiner Zusammensetzung in dieser oder jener Weise in Erscheinung. Käme das Magma in einer Spalte oder einem grösserem Hohlraum zur vollen Krystallisation, so würde das Gestein einen Gang, Lakkolith oder ein Massiv bilden, dessen Salband oder Randzone andere chemische und mineralische Zusammensetzung hätte als die Mitte, im allgemeinen basischer wäre als diese. Die Erfahrung zeigt, dass dies häufig der Fall ist.

So bestehen Glimmersyenitporphyrgänge der Umgegend von Kristiania in ihrer Mitte aus Magneteisen, Glimmer, saurem Plagioklas, Orthoklas und Quarz, an den Salbändern dagegen aus Magneteisen, Glimmer, basischem Plagioklas ohne Orthoklas und ohne Quarz. Am Rande des Brockenmassivs, das wesentlich aus Biotitgranit besteht, treten basische Gabbro- und Dioritgesteine auf. Im Schwarzwald, nicht weit von Durbach, tritt ein Glimmersyenit (Durbachit) mit 51 Procent SiO_2 als Randzone eines Biotitgranits mit 67·7 Procent SiO_2 auf u. s. w.

Die Salbänder von basischen Gesteinen sind oft reich an Sulfiden, namentlich nickelhaltigem Magnetkies, andere sind reich an Oxyden, namentlich Titaneisen und titanhaltigem Eisenglanz, wieder andere reich an Apatit, und diese Mineralien sind manchmal in solcher Menge angehäuft, dass sie abbauwürdige Lager bilden. In den Salbändern der sauren Gesteine dagegen, wie Granit, sind nicht Sulfide und Oxyde, sondern in der Hauptsache basische Silicate angehäuft. Der Hauptgrund hierfür liegt offenbar darin, dass die Granite reicher sind an Kieselsäure, ärmer an schweren Metallen und ihr Magma überdies viscoser ist als das der basischen Gesteine und die Diffusion hierdurch erschwert wird.

Der Beginn der Krystallisation ist jedoch nicht nothwendig auf die Zonen der stärksten Abkühlung beschränkt, es kann vielmehr auch in dem Innern eines Magmas Krystallisation eintreten, sobald für gewisse Stoffe Uebersättigung

[1] Vergl. oben S. 305, S. 80 und S. 73.

[2] Experimentell wird dies u. a. bestätigt durch die Versuche von Payen, Krystallisation mittelst beständiger Circulation. Journ. f. prakt. Chemie **56**, 319. 1852. Die Circulation wurde durch Temperaturdifferenzen hervorgerufen.

eingetreten ist. Bleibt alsdann die Hauptmasse des Magmas noch längere Zeit flüssig, so bewirken die wachsenden Krystalle Diffusionsströmungen, durch die ihnen immer neue Nahrung zugeführt wird. Hierdurch wird die Zusammensetzung des übrigen Magmas geändert und nach vollständiger Erstarrung bilden die ersten Ausscheidungen chemisch und mineralisch von der Zusammensetzung des Hauptmagmas abweichende Partien in diesem, die man isolirt für fremde Einschlüsse halten könnte, die aber durch den allmählichen Uebergang in das Magma andeuten, dass sie in ihm und aus ihm entstanden sind. Solche Gesteinspartien, die strukturell, chemisch oder mineralogisch von der Hauptmasse abweichen, aber durch Uebergänge mit ihr verbunden sind, werden Schlieren[1] genannt. Sie sind, wie die Ausscheidungen an den Salbändern, basischer als das übrige Magma, namentlich reicher an Mg-Fe-Silicaten (Biotit, Hornblende, Pyroxen, Olivin), basischem Plagioklas, Magneteisen, Titaneisen, Spinell, Titanit, Apatit u. s. w.

Die Schlieren sind mit dem übrigen Magma durch Uebergänge verbunden, weil sie da erstarrt sind, wo sie sich jetzt finden. Bliebe aber das Magma, nachdem sich die ersten Ausscheidungen in der Tiefe an den Randzonen oder in der Mitte gebildet haben, weiter in aufsteigender Bewegung, so würden diese Ausscheidungen mit in die Höhe getrieben. Hier aber sind die Verhältnisse, unter denen die Erstarrung vor sich geht, andere als in der Tiefe, namentlich ist der Druck geringer, und damit sind die Löslichkeitsverhältnisse andere geworden. Das Magma kann ein Gestein bilden, das sich chemisch, mineralogisch und strukturell von den mitgerissenen ersten Ausscheidungen unterscheidet und in dem diese ohne vermittelnden Uebergang, oft sogar theilweise corrodirt liegen. Man pflegt diese aus der Tiefe stammenden Ausscheidungen als endogene Einschlüsse zu bezeichnen; mit einem weniger passenden Ausdruck bezeichnet sie A. Lacroix[2] als homoeogene Einschlüsse.

Beispiele für schlierige Ausscheidungen und endogene Einschlüsse sind: Anhäufungen von Hornblende, Plagioklas und Titanit in Granit, Aggregate von basischen Plagioklasen und Hypersthen in Andesiten; von Olivin, Bronzit, Picotit, Chromdiopsid und Augit in Basalt; von brauner Hornblende in Basalt, Trachyt und Andesit; von Apatit, Perowskit, Titanit, Titaneisen, Magneteisen, Augit, Hornblende, Nephelin als grobkörnige Aggregate in Nephelinbasalt, Eläolithsyenit in Phonolith und andere.

Steht ein Gebiet durch mehrere, vielleicht nach und nach entstandene Eruptionskanäle lange Zeit mit einem grossen Magmabassin in der Tiefe in Verbindung, so ist es denkbar, dass die Vorgänge der magmatischen Diffe-

[1] Auch auf andere Weise können Schlieren entstehen, nämlich wenn das Magma ursprünglich schlierig war, oder durch eingeschmolzene Einschlüsse lokal schlierig geworden ist (vergl. S. 313), oder wenn der ersten Eruption andere Nachschübe folgten, ehe das Magma der ersten fest geworden war. Da diese Schlieren nicht durch Spaltungen in dem Magma entstehen, sehen wir hier davon ab.

[2] Les enclaves des roches volcaniques. S. 8.

renzirung, die sich in dem in isolirte Spalten und Hohlräume eingepressten Magma in kleinem Maassstab vollziehen, hier in grösstem Maassstabe vor sich gehen, so dass verschiedene Eruptionsstellen eines Gebietes, obwohl sie aus dem gleichen Magmabassin gespeist wurden, verschiedenes Gesteinsmaterial enthalten können, entsprechend den nach und nach zur Ausscheidung und Eruption gelangenden Spaltungsprodukten des Magmas.

Diese Annahme ist namentlich von Rosenbusch[1] ausgesprochen und durch ihn, H. Teall, W. C. Brögger[2] und andere[3] weiter ausgebildet worden, nachdem schon früher J. Roth[4] ähnliche Gedanken ausgesprochen hatte. Rosenbusch versteht unter Spaltung den „spontanen[5] Zerfall eines chemisch gleichartigen Gesammtmagmas in zwei oder mehrere chemisch differente Theilmagmen“ und er nimmt an, dass alle Eruptivmassen in letzter Instanz von einem homogenen Urmagma im Erdinnern abzuleiten, und in diesem Urmagma Spaltungen in Theilmagmen vor sich gegangen seien. Durch die ersten Hauptspaltungen eines Urmagmas sollen die Theilmagmen entstehen, welche uns in geologischer Gestaltung in den Tiefengesteinen vorliegen und in einem Eruptionsgebiet so auf einander folgen, dass die späteren Spaltungen im allgemeinen saurer sind, als die vorhergehenden. Durch weitere Spaltungsprocesse in diesen werden die Magmen abgesondert, deren Erstarrungsprodukte uns in den Ganggesteinen und Ergussgesteinen vorliegen.

Aus einem in einem gewissen Grade sauren Magma spalten sich so weniger saure oder basische Magmata und aus diesen besonders erzreiche Gesteine ab und viele in Verbindung mit Tiefengesteinen auftretende Erzlager sind durch magmatische Differentiation aus diesen entstanden. Es sind namentlich[6]

1) Oxydische Erz-Ausscheidungen: Chromeisenstein und Chromspinell in eruptiven Peridotiten (Dunit, Wehrlit und andern) und den daraus entstandenen Serpentingesteinen. Titaneisenerz und titanhaltiges Magneteisen in Gabbrogesteinen und Augit- oder Nephelin-Syeniten.

---

[1] H. Rosenbusch, Ueber die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine. T. M. M. **11**, 152. 1890.

[2] W. C. Brögger, Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge. Z. Kr. **16**, 1890. Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes I, 1894; II, 1895. Vid.-Selsk. Skrifter. M.-N. Kl. Kristiania.

[3] J. H. L. Vogt, Bildung von Erzlagerstätten durch Differentiationsprocesse in basischen Eruptivmagmata. Zeitschr. f. prakt. Geologie. Januar, April, Juli 1893. Vergl. auch F. Zirkel, Petrographie I, 778—796.

[4] J. Roth, Gesteinsanalysen, 1861, S. 19. Beiträge z. Petrographie d. pluton. Gesteine. Abhandlungen der Berl. Akad. der Wissensch. 1869. S. 72. Chemische Geologie **2**, 50, 68, 388. 1883. Die Eintheilung und die chemische Beschaffenheit der Eruptivgesteine. Z. g. G. **43**, 1—42. 1891.

[5] Dies Wort bliebe nach unsern obigen Ausführungen besser fort.

[6] Nach J. H. L. Vogt, Beiträge zur genetischen Klassification der durch magmatische Differentiationsprocesse und der durch Pneumatolyse entstandenen Erzvorkommen. Zeitschr. f. prakt. Geologie 1894. S. 381—399.

2) Sulfidische Erz-Ausscheidungen: Kupfersulfiderze, Kupferglanz, Buntkupfererz und Kupferkies in Peridotiten und den daraus entstandenen Serpentingesteinen. Nickel-Magnetkieserz, von Kupferkies und Schwefelkies begleitet, in Gabbrogesteinen.

3) Metallische Ausscheidungen: Platinmetalle, namentlich Platin und Osmiridium in Peridotiten. Nickel-Eisenlegirungen in Basalt, Peridotit und andern Gesteinen.

Wenn die Spaltung in dem Eruptivmagma erst vor sich geht, nachdem der grösste Theil des Magmas erstarrt ist, so können nur noch saure Magmen abgespalten werden, da sich die basischen Bestandtheile zuerst ausscheiden und nur noch der saure, noch flüssige Rest eruptionsfähig ist. Viele in Gängen auftretende Pegmatite sollen derartige letzte Spaltungsprodukte sein.

IV. Contactmineralien.

Wenn ein Eruptivgestein vor seiner vollständigen Erstarrung und Erkaltung mit andern bereits verfestigten Gesteinen oder Mineralien in Berührung kommt, so beeinflusst es diese und diese jenes, und sie rufen Veränderungen hervor, die allgemein als *Contacterscheinungen* oder Contactmetamorphismus bezeichnet werden; sie heissen *exogen*, wenn sie durch das Eruptivgestein im Nebengestein, *endogen*, wenn sie durch dieses in jenem bewirkt worden sind. Die Veränderungen bestehen in einer Umbildung der vorhandenen und Bildung von neuen Mineralien.

Sehen wir von den Veränderungen ab, die lediglich durch die hohe Temperatur des Eruptivgesteins und lediglich durch die abkühlende Wirkung des Nebengesteins hervorgerufen werden, so sind die übrigen Contacterscheinungen durch eine theilweise oder gänzliche Lösung der vorhandenen und Bildung von neuen Mineralien entstanden; die durch den Contact neu entstandenen Mineralien heissen *Contactmineralien.*

Die Auflösung kann durch das schmelzflüssige Magma bewirkt werden und erstreckt sich dann hauptsächlich auf die Gesteine, die das Magma auf seinem Wege losgerissen oder umhüllt hat [1], oder sie kann durch die aus dem Magma bei seiner Erstarrung entweichenden oder durch die im Gefolge einer Eruption nachdringenden mehr oder weniger flüchtigen Stoffe, vor allen überhitzten Wasserdampf, die Chloride und Fluoride herbeigeführt werden und trifft dann vorwiegend das Nebengestein, in das jene Stoffe eindringen.

Die Veränderungen, die an und durch Einschlüsse im Magma erzeugt werden [2], können bereits recht mannigfaltig sein. Wird der Einschluss von dem

[1] Derartige Einschlüsse nennt A. Lacroix enallogen. (Les enclaves etc. S. 8.)
[2] A. Lacroix, Les enclaves des roches volcaniques. Macon 1893.

Magma vollständig gelöst, so wird der chemische Bestand des Magmas in diesen Stellen ein anderer wie in den übrigen Theilen und bei der Erstarrung können sich hier andere Mineralien bilden als in dem übrigen Magma, saurere aus sauren, basischere aus basischen Einschlüssen; es können aber auch in Lösung gegangene Stoffe auf gelöste direkt fällend wirken, wie die oben (S. 254) mitgetheilten Versuche zeigen. Die Folge der vollständigen Resorption von Einschlüssen ist, dass das Gestein schlierig wird.

Bei nur theilweiser Resorption bilden sich um den Einschluss herum Mineralien, die sonst in dieser Beschaffenheit oder in solcher Menge im Gestein nicht vorhanden sind, oder es können auch in dem Einschluss Mineralien geändert und neue gebildet werden. So bilden sich um Quarzeinschlüsse oft grüne *Augit*krystalle (Porricin), seltener *Tridymit*; um Einschlüsse von Quarzsandstein *Magneteisen*, *Spinell*, monokliner, selten rhombischer [1] *Augit*, *Tridymit*, *Cristobalit*, *Cordierit*: um Kalkeinschlüsse *Magneteisen*, das durch den gelösten Kalk gefällt wurde; um thonerdereiche Mineralien kann sich *Korund* und *Spinell* bilden; Hornblende und Biotit geben nach ihrer Auflösung Anlass zur Bildung von *Magnetit*, *Augit* und *Olivin*; da, wo Bronzit gelöst war, scheidet sich *Olivin* aus u. s. w.

Nicht selten kommt es vor, dass der Einschluss resorbirt wird, bis auf einzelne Krystalle, die besonders widerstandsfähig sind und die sich dann isolirt als Fremdlinge in dem Gestein finden. So ist vielleicht der Zirkon, Korund, Hauyn [2], Rutil, Quarz, Andalusit u. s. w. in Basalten und ähnlichen Gesteinen der Rest eines resorbirten Einschlusses. Sie sind zurückgeblieben, nicht weil sie für sich allein unschmelzbar sind, sondern weil sie in dem Magma unlöslich oder sehr schwer löslich waren.

Wie durch Einschlüsse in dem Magma, können auch durch das Magma in den Einschlüssen neue Mineralien erzeugt werden, indem der Einschluss theilweise geschmolzen wird und mit Stoffen aus dem Magma eine Lösung bildet, aus der neue Mineralien krystallisiren können. Als agents minéralisateurs werden hierbei Chloride, vielleicht auch Fluoride mitwirken und es können sich hierdurch Mineralien bilden, die in dem Gestein sonst nicht vorkommen. Durch solche Processe mögen viele von den Mineralien entstanden sein, die sich in den Kalkblöcken der Somma und andern ähnlichen Vorkommnissen finden und deren Entstehung wir schon an anderer Stelle [3] besprochen haben.

Viel ausgedehnter als diese an Einschlüsse gebundenen Contacterscheinungen sind die Umwandlungen, die das vom Eruptivmagma durchbrochene Neben-

[1] F. Rinne, N. Jb. II, 229. 1895.
[2] In der Basaltlava von Niedermendig.
[3] Oben S. 292.

gestein [1] erfahren hat. Die Metamorphosen treten fast ausschliesslich in dem Contact mit Tiefengesteinen, oder wenigstens in der Tiefe erstarrten Gesteinen auf, was dadurch erklärlich wird, dass sie durch Wasserdampf u. s. w. bewirkt wurden, der durch den Druck der überlastenden Gesteinsmassen in das Nebengestein eingepresst wurde. Bei Ergussgesteinen entweichen die flüchtigen, im Magma absorbirten Stoffe hauptsächlich in die Luft, bei den Tiefengesteinen in das Nebengestein. Durch die hohe Temperatur, die wir dem Magma zuschreiben müssen, und durch den Druck, der auf dem Magma in der Tiefe lastet, befindet sich das Wasser in überhitztem Zustand.

Schon in diesem Zustande übt es eine ausserordentlich stark lösende Kraft aus, die durch die Beimengungen, die es enthält, noch wesentlich gesteigert wird. So wirkt es lösend auf die Stoffe des Nebengesteins ein und ermöglicht die Bildung von Mineralien, die vorher nicht vorhanden waren. Bei diesen Umwandlungen bleibt der chemische Bestand des Nebengesteins häufig unverändert, sie bestehen alsdann wesentlich in einer Umkrystallisation der vorhandenen Stoffe.

In Thonschiefer und ähnlichen Gesteinen scheiden sich Thonerdesilicate aus, vor allen *Andalusit* als solcher, oder als *Chiastolith*, seltener *Staurolith* und *Sillimanit;* der Thonschiefer wird hierdurch zu Knotenschiefer, Chiastolithschiefer, Garbenschiefer, Hornfels u. s. w. Aus den kleinen, in Phylitten vorkommenden Rutilnädelchen bilden sich grössere Krystalle von *Rutil;* aus dem Chlorit entsteht *Biotit*, aus Brauneisenstein *Magneteisen;* daneben tritt als Neubildung *Quarz*, farbloser *Glimmer*, *Cordierit*, seltener *Feldspath*, *Granat*, *Spinell* oder *Turmalin* auf. Amorphe, kohlige Substanz kann sich vielleicht in *Graphit*krystalle umbilden (vergl. oben S. 248).

Feinkörniger oder dichter Kalkstein wird durch die lösende Thätigkeit des Wassers in grobkörnigen *Marmor* umgewandelt. Aus unreinem Kalkstein scheiden sich Kalksilicate: *Vesuvian*, *Granat*, *Wollastonit* oft in schönen, grossen Krystallen ab; seltener treten dazu noch *Korund*, *Brucit*, *Gehlenit*, *Spinell*, *Biotit*, *Pyroxen*, *Monticellit*, *Anorthit* und andere Mineralien [2]. Andere unreine, kieselhaltige und thonige Kalksteine werden unter vollständigem Verlust ihrer Kohlensäure zu dichtem Kalksilicathornfels mit mikroskopisch kleinen Krystallen von *Granat*, *Vesuvian*, *Wollastonit*, *Salit*, *Strahlstein*, *Tremolit*, *Epidot*, *Zoisit* und anderen Mineralien.

In Sandsteinen vergrössern sich die Quarzkörner, was auf eine Auflösung des Quarzes hinweist; es bildet sich *Biotit*, *Muscovit*, *Sillimanit*, *Cordierit*, *Pla-*

[1] Ausführliche Beschreibung der Contactmetamorphosen siehe bei F. Zirkel, Petrographie II. H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der massigen Gesteine. 3. Auflage.

[2] Bei Predazzo im südlichen Tyrol im Contact von Syenit und Kalkstein der Triasformation.

gioklas, *Magneteisen* u. s. w.; ihre Umwandlungsfähigkeit ist immer viel geringer als die von Thonschiefer.

Eisenerze werden in *Magneteisen* umgewandelt, so Rotheisenstein im Contact mit Granit bei Andlau im Harz[1], Spatheisenstein in Contact mit Basalt auf der Grube „Alte Birke" bei Siegen, und die oxydischen Eisenverbindungen, die als Pigment im Nebengestein fein vertheilt waren.

Der Grad der Umwandlung des Nebengesteins ist immer am intensivsten in unmittelbarer Nähe des Eruptivgesteins und nimmt mit der Entfernung davon schnell ab, was darauf hindeutet, dass die hohe, von dem Eruptivgestein ausgehende Temperatur für das Zustandekommen der Umwandlungen wesentlich ist. Dabei ist Grenze zwischen Eruptivgestein und Nebengestein immer scharf, während sich in dem Nebengestein eher durch den verschiedenen Grad der Umwandlung verschiedene Zonen unterscheiden lassen, die allerdings immer allmählich ineinander übergehen.

So sehr die Neubildungen im Nebengestein von dessen ursprünglicher Zusammensetzung abhängen, so wenig Einfluss hat darauf die stoffliche Zusammensetzung des Eruptivgesteins; im gleichen Nebengestein treten die gleichen Umwandlungen auf, gleichgültig ob sich dieses im Contact mit Granit, Syenit, Eläolithsyenit oder Diorit befindet. Alles deutet darauf hin, dass die Contactmetamorphosen durch Lösungen bewirkt wurden, die vom Eruptivgestein in das Nebengestein eingedrungen sind und, unter starkem Druck stehend, eine hohe Temperatur hatten. Durch die Lösungen wurden Stoffe im Nebengestein gelöst und zur Bildung von neuen Mineralien befähigt, die Vorgänge beschränkten sich in der Hauptsache auf eine Umkrystallisation der schon in jeder Schicht vorräthigen Stoffe. Genauer können wir den Bildungsprocess nicht erklären, da die Nachbildung gerade der charakteristischen Contactmineralien Andalusit und Vesuvian noch nicht gelungen ist. Lösungen, die reich mit „agents minéralisateurs" beladen waren, haben Bestandtheile von diesen meist in den durch ihre Mitwirkung gebildeten Mineralien hinterlassen und zur Bildung von andern als den hier genannten Mineralien geführt. Da diese Mineralien meist an Spalten gebunden sind oder geradezu auf Gängen sich finden, so ist zu schliessen, dass sie eher durch eine Art Fumarolenthätigkeit entstanden sind, und wir haben sie daher an anderer Stelle besprochen (S. 293).

Die Mineralien, welche die wesentlichen Bestandtheile der Eruptivgesteine bilden, sind noch mehr als diese selbst über die ganze Erde verbreitet, indem sie nicht nur Bestandtheile der Eruptivgesteine sind, sondern auch das Material für viele vom Wasser abgesetzte Gesteine — die Sedimentgesteine, geliefert

[1] Z. g. G. 1893. S. 284.

haben. Die Eruptivgesteine verfallen, sobald sie die Oberfläche der Erde erreichen, der mechanischen und chemischen Zerstörung und sind gewissermaassen ein nie versiegendes Reservoir, das die festen Bestandtheile für die mechanischen, und die gelösten oder löslichen Bestandtheile für die chemischen Sedimente liefert.

V. Aus wässerigen Lösungen ausgeschiedene Mineralien.

1. Zusammensetzung der Lösungen: Quellen, Seen, Meerwasser.

Das Wasser, welches als Regen oder Schnee auf die Erde fällt, nimmt aus der Luft geringe Mengen von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Spuren von Salpetersäure, Ammonium und andern Verbindungen auf, durchtränkt den lockeren Erdboden und ermöglicht den Pflanzenwuchs. Durch den Lebensprocess der Pflanzen wird Kohlensäure gebildet, die aus den Wurzeln in den Boden dringt; Bestandtheile des Bodens, wie Kali, Kalk, Eisen, Phosphor, Fluor, Schwefel und andere, die in kohlensauren, kieselsauren, phosphorsauren oder schwefelsauren Salzen in ihm enthalten sind, werden von der Pflanze aufgenommen und aufgespeichert, Oxalsäure, Aepfelsäure und andere Pflanzensäuren werden in ihr gebildet. Nach dem Absterben der Pflanze gelangen ihre Bestandtheile wieder in den Boden und dazu kommen die Verwesungsprodukte: Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure und die stark reducirend und lösend wirkenden Humussäuren. So werden im Boden durch das eindringende Wasser, den Lebens- und Verwesungsprocess der Pflanzen aus den Bestandtheilen des Bodens Verbindungen gebildet, die ursprünglich weder im Boden noch im Wasser enthalten waren; viele dieser Bestandtheile bleiben im Boden zurück, andere werden vom Wasser gelöst und dringen mit ihm tiefer in die Erde ein.

Die im Boden sich bildenden Verbindungen. Ueber die Natur der im Boden zurückbleibenden Verbindungen wissen wir nur wenig, weil sie wegen ihrer geringen Grösse nicht isolirt werden können. Schon lange ist es bekannt, dass der Boden Kali-, Ammoniak- und andere Salze, die für die Ernährung der Pflanzen von besonderer Wichtigkeit sind, sehr viel energischer zurückhält, als Natron- und Kalksalze, und man nimmt ziemlich allgemein an, dass er diesen Salzen gegenüber ein specifisches Absorptionsvermögen besitze, ohne dass man mit Bestimmtheit angeben könnte, worin dieses Vermögen bestehe. Zum Theil mag diese Absorption ein rein mechanischer Process sein, daneben spielen aber gewiss auch chemische Processe eine Rolle, wie aus den von J. Lemberg[1] mitgetheilten Versuchen hervorgeht. Hiernach vermögen sich kaolinartige Zersetzungsprodukte und Kaolin mit Alkalien, Carbonaten und Silicaten der Alkalien und alkalischen Erden zu zeolithartigen Verbindungen zu

[1] Z. g. G. **28**, 577—585. 1876; **35**, 578. 1883.

vereinigen, aus denen das Kali im allgemeinen schwerer durch Natron, als Natron durch Kali zu verdrängen ist; das heisst also, das Kali wird in den Verbindungen energischer zurückgehalten als Natron. Als Ausgangsprodukt diente Lemberg bei seinen Versuchen ein Kali-Thonerde-Silicat, das sich beim Kochen einer gemischten Lösung von kieselsaurem Kali und Thonerdealkali als schleimiger Niederschlag bildete und, auf wasserfreie Substanz berechnet, die Zusammensetzung

1) $46{\cdot}04\ SiO_2,\ 29{\cdot}38\ Al_2O_3,\ 22{\cdot}75\ K_2O,\ 1{\cdot}83\ Na_2O$

hatte[1].

Das Silicat wurde nun zuerst drei Wochen lang mit kohlensaurem Wasser behandelt, wodurch es den grössten Theil des Kalis verlor und schliesslich die folgende, auf wasserfreie Substanz berechnete Zusammensetzung zeigte:

2) $54{\cdot}01\ SiO_2,\ 39{\cdot}65\ Al_2O_3,\ 5{\cdot}34\ K_2O$.

Es fragte sich, ob das ausgeschiedene und durch basisches Wasser vertretene Kali wieder durch Kali ersetzt werden könne. Um dies zu prüfen, wurde das Silicat mit sehr verdünnter Kalilauge 22 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt und darauf analysirt; als Zusammensetzung ergab sich:

3) $46{\cdot}60\ SiO_2,\ 35{\cdot}67\ Al_2O_3,\ 17{\cdot}73\ K_2O$.

Da wir berechtigt sind, im Boden Silicate von ähnlicher Zusammensetzung wie das hier benutzte anzunehmen, wird durch diesen Versuch das starke Absorptionsvermögen des Bodens für freies Kali vollkommen klar, ohne dass man nöthig hätte, specifische Absorptionskräfte oder Einfluss der Humussubstanzen zu Hilfe zu nehmen: es ist eine theilweise Rückbildung zersetzter Silicate, ein Ersatz basischen Wassers durch eine freie Basis. Der Process complicirt sich im Boden dadurch, dass ein Theil des Kalis mit der freien Kieselsäure sich zu löslichem Alkalisilicat verbindet, und letzteres wiederum sich zu hydratischer Thonerde oder kaolinartigen Verbindungen addirt, wie aus andern von Lemberg mitgetheilten[2] Versuchen hervorgeht; dasselbe gilt von den kohlensauren Alkalien. Wurde z. B. das vorher benutzte Silicat (2) mit einer Lösung von kohlensaurem Kali mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur behandelt, so wurde ein Theil des Carbonats in seine Bestandtheile zerlegt; die Kohlensäure bildete mit dem gelösten Carbonat doppeltkohlensaures Kali, und das Kali wurde vom Silicat aufgenommen; gleichzeitig aber wurde auch eine beträchtliche Menge Alkalicarbonat chemisch gebunden. Nach einer zweimonatlichen Behandlung hatte sich eine Verbindung gebildet von der folgenden auf wasserfreie Substanz berechneten Zusammensetzung:

$$49{\cdot}07\ SiO_2,\ 31{\cdot}79\ Al_2O_3,\ 14{\cdot}45\ K_2O,\ 4{\cdot}69\ K_2CO_3.$$

---

[1] Würden die Untersuchungen mit Bodenproben angestellt, so versprächen sie zur Zeit wenig Erfolg, da die Vorgänge wegen der Menge der Silicate, Oxyde, Carbonate u. s. w. sehr complicirt werden und die einzelnen Bodenbestandtheile nicht isolirt und daher nicht für sich untersucht werden können.

[2] Z. g. G. **28**, 569.

Erst durch sehr lang fortgesetztes Auswaschen kann man einen Theil des Carbonats, vielleicht schliesslich auch alles entfernen; kalte Salzsäure entwickelt aus der Verbindung nur wenig CO_2, erst bei schwachem Erwärmen tritt die Entwicklung ein und dauert so lange fort, bis sich alles klar gelöst hat.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass nicht ohne weiteres auf mechanische Absorption geschlossen werden darf, wenn manche Bodenarten leicht lösliche Salze (Chloride, Sulfate, Carbonate der Alkalien) als solche zurückhalten, denn Verbindungen von Silicaten mit Sulfaten, Chloriden und Carbonaten kommen unter den Mineralien (der Sodalithgruppe) vor und lassen sich im Laboratorium nachbilden.

Diese von Lemberg ausgesprochene Ansicht hat noch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, nachdem es St. J. Thugutt gelungen ist, eine grosse Reihe von Sodalith-ähnlichen Verbindungen auf nassem Wege darzustellen; so könnte z. B. Nitratsodalith diejenige Form sein, in der Nitrate im Boden fixirt und vor dem Auswaschen geschützt werden. Ein solcher von Thugutt dargestellter Nitratsodalith enthielt:

$$2{\cdot}62\,H_2O,\quad 34{\cdot}00\,SiO_2,\quad 28{\cdot}37\,Al_2O_3,\quad 17{\cdot}24\,Na_2O,\quad 17{\cdot}77\,NaNO_3.$$

Auch Phosphatsodalith und manche andere Sodalith-ähnliche Verbindung ist nach Ansicht von Thugutt in der Ackerkrume zu erwarten, so dass diese eine Fundgrube sehr verschiedenartiger Sodalithe sein würde.

Nach diesen wenigen Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, dass schon in der Ackerkrume Verbindungen entstehen, die sich bestimmten Mineralklassen anreihen lassen, jedoch ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, dieselben zu isoliren und ihre Existenz bestimmt nachzuweisen.

Die Entstehung der wässerigen Lösungen. Das Wasser, das die Gesteine in ihrer ganzen Masse durchfeuchtet, vermag schon für sich allein einige vollständig zu lösen (Gyps, Steinsalz), oder andere, die, wie die marinen Gesteine ihrer Entstehung nach mehr oder weniger von löslichem Salz imprägnirt sind, auszulaugen, hauptsächlich aber erlangt es seine Wirksamkeit durch gewisse andere Stoffe, die ihm fast niemals fehlen und unter denen Kohlensäure und Sauerstoff zunächst die grösste Wichtigkeit besitzen. Denn, wie wir später, wenn wir die Verwitterung der Mineralien betrachten, sehen werden, werden fast alle Mineralien von Wasser, das freie Kohlensäure enthält, angegriffen, manche werden vollständig gelöst, von andern gehen nur einzelne Bestandtheile in Lösung und zwar namentlich ihre Alkalien und alkalischen Erden, aber auch Kieselsäure oder Alkalisilicat. Mit diesen neuen Bestandtheilen vermögen die Lösungen Mineralien anzugreifen, die von den Atmosphärilien nicht merkbar angegriffen werden, und auch von diesen gehen nun Bestandtheile in Lösung.

Durch den in Wasser gelösten Sauerstoff werden Schwefel-, Arsen- und

ähnliche Verbindungen oxydirt, wodurch mehr oder weniger leicht lösliche Sulfate und Arseniate entstehen. Die hierbei oft frei werdende Schwefelsäure giebt in Berührung mit Dolomit oder Magnesit das leicht lösliche Bittersalz und Kohlensäure, in Berührung mit manchen Sulfiden aber Schwefelwasserstoff. Dasselbe Gas oder Schwefelalkalien, Schwefelcalcium u. s. w. können aus Sulfaten entstehen, die durch verwesende organische Substanz reducirt werden. Durch vulkanische Thätigkeit wird Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefelsäure, ferner Kohlensäure gebildet und aus unbekannten Tiefen der Erde steigt namentlich Kohlensäure in grossen Massen empor.

So können durch die Verwitterung der Mineralien, die Entsalzung mariner Ablagerungen und Absorption der aus der Tiefe emporsteigenden Gase die verschiedenartigsten Lösungen entstehen, die im Innern der Erde circuliren, bis sie an der Oberfläche als Quellen zu Tage treten. Je nach ihrem Gehalt an gelösten festen Bestandtheilen unterscheidet man ihr Wasser als Trinkwasser und Mineralwasser; während Trinkwasser immer nur Spuren von einzelnen Salzen und Gasen enthält, zeichnen sich die Mineralwässer durch einen höheren Gehalt an gelöster Substanz und durch grosse Mannigfaltigkeit ihrer Zusammensetzung aus und geben uns ein Bild von den verschiedenartigen Lösungen, die im Innern der Erde circuliren. Die Quellwasser, deren Temperatur höher ist als die Mitteltemperatur des Bodens, in dem sie entspringen, heissen Thermen; intermittirende Springquellen von heissem Wasser werden Geysir genannt; ähnlich den Vulkanen zeigen sie intermittirende Thätigkeit, indem immer auf einen heftigen Ausbruch, bei dem grosse Wassermassen in die Höhe geschleudert werden, eine Zeit verhältnissmässiger Ruhe folgt.

Für die Eruptionen und intermittirende Thätigkeit der Geysir haben Bunsen und Des Cloizeaux[1] eine befriedigende Erklärung gegeben. Das Wasser, das sich im Innern der Erde etwa in einem Hohlraum ansammelt und dem von den Seiten her vulkanische Hitze zugeführt wird, wird überhitzt, weil es den Druck der im Canal über ihm stehenden Wassersäule auszuhalten hat. Es erreicht im Geysir auf Island am Boden des Quellrohrs z. B. eine Temperatur von 127°. Allmählich wird auch das Wasser in dem an die Oberfläche führenden Canal bis zum Sieden erhitzt, Dampfblasen entweichen und schleudern einen Theil des Wassers aus dem Canal in die Höhe. Damit aber wird die überhitzte Wassermasse plötzlich entlastet, es tritt stürmische Dampfentwicklung ein und explosionsartig wird der Wasserstrahl in die Höhe geworfen. Hierbei findet starke Abkühlung statt, das Wasser fliesst zum Theil wieder zurück, die Erwärmung nimmt wieder zu und die Erscheinungen wiederholen sich oft in grosser Regelmässigkeit.

Zusammensetzung der Mineralwässer. Fast alle Mineralwässer enthalten verschiedene Basen und verschiedene Säuren, die wohl beim Verdunsten des Wassers zu Salzen sich verbinden, von denen man aber, so lange sie in Lösung sich befinden, nicht angeben kann, wie sie zusammen gehören;

---

[1] P. A. **72**, 159. 1847. Ueber Nachahmung der Erscheinung vergl. Andreae, Neues Jahrb. f. Min. 1893, **2**, 1.

denn es ist nicht nothwendig, dass die Salze, die aus einer Lösung krystallisiren, auch in der Lösung vorhanden sind, da erstens die verschiedenen Basen und Säuren sehr mannigfaltige Combinationen mit einander eingehen und vielerlei Salze bilden können, zweitens aber es überhaupt sehr unwahrscheinlich ist, dass in den Mineralwässern, die fast ausnahmslos verdünnte Lösungen sind, irgendwelche Salze als solche enthalten sind.

Wenn Natrium, Magnesium, Calcium, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor in einem Wasser vorkommen, so kann man bestimmen, wieviel Natrium, Magnesium, Calcium, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor in einem Kilogramm Wasser enthalten ist, man kann aber nicht bestimmen, wieviel Natrium als Natriumchlorid und wieviel als Natriumsulfat oder Bicarbonat, wie viel Calcium als Bicarbonat und wieviel als Sulfat, wieviel Magnesium als Magnesiumchlorid und wieviel als Sulfat u. s. w. vorhanden ist. Die Annahmen, nach denen die Mengen der einzelnen Salze in der Regel berechnet werden, sind willkürlich, thatsächlich kann man darüber keine bestimmten Annahmen machen [1]. Damit daher in den Zusammenstellungen der Mineralwasseranalysen keine unrichtigen Angaben gemacht werden, hat C. von Than [2] schon vor mehreren Jahren vorgeschlagen, man solle angeben, wie viel Gramme Natrium, Magnesium, Schwefelsäure (SO_4) und Chlor in einem Kilogramm Wasser enthalten sind.

In der That erscheint diese Art der Zusammenstellung nach dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft als die einzig richtige. Nach den Ergebnissen der neueren Forschungen über die Natur der wässerigen Lösungen, die wir oben (S. 76) kurz berührt haben, nimmt man an, dass in verdünnten Lösungen die Salze in ihre Bestandtheile, in die positiven Metallionen und die negativen Säureionen dissociirt sind. Verdünnte Lösungen sind aber auch die meisten Mineralwässer und die gelösten Salze sind ihnen dissociirt [3]. Die von C. von Than

---

[1] Fresenius sagt in seiner „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ (2. Bd., 6. Aufl., S. 231) über die Berechnung der Mineralwasseranalysen folgendes: „Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsäusserungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten sind, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden, u. s. w. Es lässt sich jedoch nicht leugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben direkten Ergebnissen verschiedene Berechnungsresultate erhalten werden können.“

[2] Vergl. C. von Than, Die chemische Constitution der Mineralwässer. T. M. M. **11**, 487. 1890.

[3] Es ist wohl zweifellos, dass der Dissociationsgrad der gelösten Bestandtheile, der von dem Mengenverhältniss, der Temperatur und der Concentration der Lösung abhängt, die specifische Wirkung der Mineralwässer auf den menschlichen Organismus beeinflusst.

vorgeschlagene Ausdrucksweise entspricht demnach unseren Anschauungen über die Natur der Lösungen.

Anstatt also in einem gegebenen Fall die Bestandtheile als Salze: NaCl, KCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgSO_4$, $MgCO_3$ u. s. w. zu gruppiren, hat man zu berechnen die Mengen von: Na, K, Ca, Mg u. s. w. und Cl, SO_4, HCO_3, CO_2 u. s. w.

Die Mineralwässer pflegt man nach den Stoffen, die sie vorwiegend enthalten, in einzelne Gruppen einzutheilen, wobei ein Hauptgewicht auf die Menge der freien Kohlensäure gelegt wird, indem die an Kohlensäure reichen Wässer als Säuerlinge den andern gegenübergestellt werden. C. von Than, dem wir hier folgen, sieht jene Wässer als Säuerlinge an, in welchen die Aequivalente der freien Kohlensäure mindestens die Hälfte der Bicarbonate ausmachen und die absolute Menge derselben in einem Kilogramm des Wassers mindestens 1 Gramm oder mehr beträgt. Nach ihren übrigen charakteristischen Bestandtheilen theilt er die Säuerlinge in folgende fünf verschiedene Gruppen:

1) Alkalische Säuerlinge, die Alkalimetalle überwiegen über die Erdmetalle.

	Alkalischer Säuerling	Erdiger Säuerling	Eisensäuerling	Salzhaltiger Säuerling	Sulfathaltiger Säuerling
	Giesshübl bei Carlsbad	Szinye-Lipócz, Ungarn	Pyrmont	Kissingen, Rákóczy	Marienbad, Kreuzbrunn
Na	0·3658	0·2341	0·0762	2·2973	2·7844
K	0·0777	0·0335	0·0074	0·1503	0·0234
Li	0·0012	0·0023	0·0002	0·0033	0·0009
NH_4	—	—	0·0007	0·0006	—
Ca	0·0955	0·4184	0·5240	0·5411	0·2085
Sr	0·0014	—	0·0017	—	0·0005
Ba	—	—	0·0002	—	—
Mg	0·0400	0·1508	0·1057	0·1995	0·1240
Fe	0·0013	—	0·0270	0·0153	0·0169
Mn	0·0005	—	0·0021	—	0·0015
Al	0·0029	0·0084	—	—	0·0021
J	—	0·0002	Spuren	—	—
Br	—	0·0007	0·0001	0·0065	—
Cl	0·0144	0·1055	0·0985	3·9093	1·0312
SO_4	0·0188	0·1413	0·9618	0·7457	3·3774
(BO_2)	—	0·0631	—	—	—
PO_4	—	—	0·0001	0·0034	0·0049
SiO_2	0·0594	0·0334	0·0318	0·0129	0·0820
H_2S	—	—	starke Spuren	—	—
NO_3	—	—	0·0001	0·0068	—
Organ. Substanz	0·0020	—	—	—	0·0079
HCO_3	1·5541	2·2847	1·0268	1·3544	2·6572
CO_2	2·3679	2·3557	2·3953	2·2469	1·0859
Summe	4·6029	5·8321	5·2597	11·4933	11·4087
Temperatur	7·7°	12·5°	12°	10·7°	10·8°
Name des Analytikers	Kratschmer 1877	Balló 1882	Fresenius 1864	Liebig 1856	Ragsky 1859

2) Erdige Säuerlinge, die Erdmetalle überwiegen über die Alkalimetalle.

3) Eisensäuerlinge, sind reich an Eisen.

4) Salzhaltige Säuerlinge, sind reich an Chlor und Alkalimetallen.

5) Sulfathaltige Säuerlinge, sind reich an SO_4 und Erdmetallen.

In der Zusammenstellung (S. 321) ist von jeder Gruppe dieser Säuerlinge eine Analyse angeführt; die Reihenfolge ist dieselbe wie da. Die Zahlen, welche der Abhandlung von C. von Than entnommen sind, geben an, wieviel Gramm der Bestandtheile in einem Kilogramm Wasser enthalten sind; der Säurerest der Bicarbonate ist hierin als HCO_3 berechnet.

Die nicht zu den Säuerlingen und Thermen zu rechnenden Mineralwässer unterscheidet C. von Than weiterhin als

6) Alkalische Bicarbonatwässer, die Alkalimetalle überwiegen über die Erdmetalle, wie in den alkalischen Säuerlingen, die Aequivalente der freien Kohlensäure betragen aber weniger als die Hälfte der HCO_3-Aequivalente.

7) Bitterwässer, sind reich an Mg, Ca und SO_4, arm an HCO_3.

8) Haloidwässer oder Soolwässer, sind reich an Cl und Na; die Chloräquivalente überwiegen bedeutend jene der übrigen Säurereste, das Aequivalent des Natriums die der Summe der übrigen Metalle.

Hier wären noch anzuschliessen:

9) Schwefelwässer, sind charakterisirt durch ihren Gehalt an Schwefel-

	Alkalisches Bicarbonatwasser	Bitterwasser	Haloidwasser
	Luhi (Margit) Ungarn	Budapest (Franz Josef)	Kreuznach
Na	1·1709	7·8364	3·7471
K	0·0467	0·0033	0·0663
Li	0·0037	—	0·0016
Ca	0·1900	0·3983	0·6239
Ba	—	—	0·0271
Sr	—	—	0·0525
Mg	0·0140	5·4002	0·0586
Fe	0·0109	0·0033	0·0125
Al	—	0·0030	0·0028
Cl	0·0749	1·3117	6·9549
Br	—	—	0·0263
J	—	—	0·0003
SO_4	0·0079	36·4637	—
BO_2	0·0864	—	—
SiO_2	—	0·0104	0·0409
Organ. Substanz	0·1174	—	—
HCO_3	3·6226	0·8609	0·3782
CO_2	0·1720	—	—
Summe	5·5547	52·2910	11·9936
Temperatur	11·3°	8–21°	12·5°
Name des Analytikers	Ilosvay L. 1877	Bernath 1876	Bauer 1890

wasserstoff, neben dem sie oft Schwefelcalcium und Schwefelnatrium u. s. w. enthalten; die meisten gehören jedoch zu den Thermen (Beispiel siehe unten No. 13).

Für jede der drei Gruppen 6—8 entnehmen wir wieder der Abhandlung von C. von Than je ein Beispiel (S. 322).

Den Quellen, deren Temperatur die mittlere Temperatur des Gebietes, in dem sie entspringen, nicht oder nur wenig übersteigt, stehen die Thermalquellen gegenüber, deren Temperatur erheblich höher liegt; C. von Than giebt als Charakter an: Temperatur höher als 24° C. Summe der gelösten Bestandtheile unbedeutend. Nach ihrem Gehalt an festen Bestandtheilen werden sie von C. von Than unterschieden als:

10) Alkalische und salzhaltige Thermen.
11) Alkalische und sulfathaltige Thermen.
12) Eisenthermen.
13) Schwefelthermen.
14) Gemischte Thermen.

	Alkalische und salzhalt. Therme	Alkal. u. sulfathaltige Therme	Eisen-Thermen	Schwefel-Thermen
	Ems Kesselbrunnen	Karlsbad [1] Schlossbrunnen	Vihnye (Ungarn)	Pöstyén (Ungarn)
Na	1·0218	1·6826	0·0314	0·1404
K	0·0196	0·0865	0·0218	0·0126
Li	0·0007	0·0026	0·0002	—
NH_4	0·0018	—	—	—
Ca	0·0610	0·1336	0·1882	0·2370
Sr	0·0008	0·0002	0·0011	—
Ba	0·0006	—	—	—
Mg	0·0342	0·0462	0·0441	0·0351
Fe	0·0012	Spuren	0·0053	0·0003
Mn	0·0001	—	0·0005	—
Al	0·0001	0·0005	0·0007	—
Cl	0·6252	0·6090	0·0026	0·1138
Br	0·0004	—	—	—
J	0·00002	—	—	—
Fl	—	0·0021	0·0002	—
SO_4	0·0346	1·6721	0·2512	0·6251
BO_2	—	0·0025	0·0102	—
PO_4	0·0044	0·0002	0·0002	0·0010
SiO_3	0·0485	0·0703	0·0307 [2]	0·0520
H_2S	—	—	—	0·0233
HCO_3	1·9945	2·0779	0·5927	0·3013
CO_2	0·9302	0·5822	0·5873	0·1010
Summe	4·7797	6·9685	1·7690	1·6429
Temp.	46·64°	56·9°	35°	57·5—63·8°
Name des Analytik.	Fresenius 1872	E. Ludwig 1879	Schenek 1884	Ragsky 1856

[1] Die Karlsbader Thermen enthalten ausser den angeführten Bestandtheilen noch Spuren von Cäsium, Rubidium, Thallium, Jod, Brom, Selen, Arsen, Antimon, Zink und Ameisensäure.

[2] Der obige Werth gilt nicht für SiO_2, sondern für H_2SiO_3.

Für die Gruppe 10—13 entnehmen wir der Abhandlung von C. von Than die folgenden Beispiele (S. 323).

Das Wasser der Geysire enthält wie das der Thermen verhältnissmässig wenig feste Substanz, als Beispiel sei eine Analyse[1] des Wassers vom Old Faithful Geysir im Yellowstone Park der Vereinigten Staaten angeführt, das, wie die Wässer sämmtlicher Geysire dieser Region, durch einen Arsengehalt besonders bemerkenswerth ist:

	Old Faithful Geysir	
	per kg Wasser	feste Bestandtheile
Kieselsäure	0·3828 g	27·52 %
Schwefelsäure	0·0152	1·09
Kohlensäure	0·0894	6·43
Borsäure	0·0148	1·07
Arsensäure	0·0021	0·15
Chlor	0·4391	31·57
Brom	0·0034	0·25
Schwefelwasserstoff	0·0002	0·01
Sauerstoff (basisch)	0·0419	3·02
Eisen	Spur	—
Aluminium	0·0009	0·06
Calcium	0·0015	0·11
Magnesium	0·0006	0·04
Kalium	0·0267	1·92
Natrium	0·3666	26·36
Lithium	0·0056	0·40
Sa. =	1·3908	100·00

Ausser den aufgeführten Stoffen enthalten die Quellen oft noch Spuren von andern Elementen, die aber zum Theil so gering sind, dass sie nicht direkt im Wasser, sondern erst in dessen Absätzen nachgewiesen werden können. So lassen sich noch mehr oder weniger häufig Spuren der folgenden Elemente nachweisen: Cäsium, Rubidium, Thallium, Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, Blei, Zinn, Titan, Aluminium, Antimon, Arsen, Selen und Fluor; in manchen heissen Quellen hat man auch Quecksilber aufgefunden; auch Silber und Gold kommt bisweilen in Quellen vor; so hat man in der Grube am Mount Morgan (Queensland) in einem Brauneisenstein, der nach seinem Vorkommen — er bildet stalaktitische Massen in den Hohlräumen eines Kieselsinters — unzweifelhaft von Wasser abgesetzt ist, Gold aufgefunden und in den Spalten eines Kieselsinters von Steamboat Springs, Nevada, wird heute noch Erz mit einem kleinen Goldgehalt abgesetzt[2].

An Zink verhältnissmässig reiche Quellen hat W. P. Jenney zwischen Joplin und Seneca, Newton County, Südwestmissouri entdeckt und W. F. Hillebrand genauer untersucht. Nach ihm enthalten zwei von diesen Quellen in

[1] A. Hayne, Z. Kr. **15**, 119.
[2] Americ. Journ. [3] **42**, 166. 1891.

einer Million Theilen Wasser die unter Ia und IIa angegebenen Bestandtheile; auf 100 Theile fester Substanz berechnet ergeben sich die unter Ib und IIb aufgeführten Werthe[1]:

	$PbSO_4$	$CuSO_4$	$CdSO_4$	$ZnSO_4$	$FeSO_4$	$MnSO_4$	$Al_2S_3O_{12}$	$CaSO_4$
Ia	Spur	0·5	0·9	297.7	1·6	6·3	2·5	109·9
b	Spur	0·09	0·17	55·14	0·30	1·17	0·46	20·34
IIa	Spur	Spur	?	327·0	1·6	6·6	3·2	85·8
b	Spur	Spur	?	57·14	0·28	1·15	0·56	14·99

	$MgSO_4$	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	$CaCO_3$	SiO_2	Summe	spec. Gew.
Ia	19·0	5·6	5·9	4·3	72·0	13·7	539·9	1·006
b	3·52	1·04	1·09	0·80	13·34	2·54	100	
IIa	21·0	5·6	6·8	4·3	94·7	15·7	579·2	n. best.
b	3·67	0·98	1·19	0·75	16·55	2·74	100	

Das Zink stammt wohl zweifellos von Zinkblende her, die in nicht zu bedeutender Entfernung in abbauwürdiger Menge bekannt ist.

Besonders manganreiche Wässer sind von Excelsior Springs, einem Badeorte in der Nähe von Kansas, Mo., in Nordamerika bekannt; sie enthalten nach einer Analyse von W. P. Mason[2] in einer Million Theilen Wasser: 9·41 $MnCO_3$, 23·43 $FeCO_3$, 362·75 $CaCO_3$, 54·70 $MgCO_3$, 9·35 $NaHCO_3$, 17·60 NaCl, 2·80 KCl, 4·86 K_2SO_4, 12·00 SiO_2, 2·10 Al_2O_3.

Verhältnissmässig reich an Mangan sind auch die Thermalwässer von Gastein.

In Quellen, die aus schwefelkiesreichen Gesteinen kommen, findet sich nicht selten überschüssige, durch Oxydation des Schwefelkieses entstandene Schwefelsäure neben grossen Mengen von Eisen-, Calcium-, Aluminium-, Magnesium- und Natrium-, bisweilen auch Kupfersulfat. Durch eine von Boussingault am Rio Vinagre in Mittelamerika vorgenommene Messung wurde gefunden, dass dieser, am Vulkan Puracé entspringende Wasserlauf im Zeitraume von 24 Stunden in 34·784 cbm Wasser 38 611 kg aus schwefliger Säure entstandene Schwefelsäure fortführt[3]. Auch da, wo Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure durch Oxydation Schwefelsäure liefern, kann sich überschüssige Schwefelsäure finden, also in Schwefelquellen und in Quellen, die in der Nähe von Vulkanen zu Tage treten; in letzteren befindet sich zuweilen auch überschüssige Salzsäure. In einigen bosnischen Quellen hat man nicht unbedeutende Mengen von arseniger Säure[4] nachgewiesen; sie stammt aus arsenhaltigen Mineralien, Arsenkies und Fahlerz, die in ihrer Nähe auf Erzgängen vorkommen; arsenhaltig ist auch das Wasser von vielen Geysiren Nordamerikas.

---

[1] Aus dem chem. Centralblatt 1892, I. S. 961.
[2] Chem. Centralblatt 1890, I. S. 727.
[3] Schweig. Seidel **3,** 157. 1832.
[4] T. M. M. **11,** 119.

Als die häufigsten, in deutlich nachweisbarer Menge auftretenden Bestandtheile der Quellen könnte man etwa die folgenden nennen:

Na	Ca	Fe	PO_4
K	Sr	Mn	SiO_2
Li	Ba	Cl (Br, J, Fl)	H_2S
NH_4	Mg	SO_4	CO_2

Die andern Elemente kommen nur selten oder in äusserst geringer Menge in den Quellen vor.

Quellabsätze. Wenn auch die Menge der in den Quellen gelösten Stoffe verhältnissmässig gering erscheint, so werden doch durch das ununterbrochen ausströmende Wasser grosse Massen in Bewegung gesetzt, wovon die oft grossartigen Absätze im Gebiete der Quellen Zeugniss geben. Obwohl z. B. in einem Kilogramm des Karlsbader Wassers durchschnittlich kaum $5\frac{1}{2}$ g fester Bestandtheile gelöst sind, so liefern doch die Karlsbader Quellen zusammen in einem Jahr nach einer Berechnung von E. Ludwig bei einer Wassermenge von etwa 1 070 647 cbm ungefähr 5 886 720 kg feste Bestandtheile, wovon nach seiner Annahme 1 387 584 kg auf kohlensaures Natron, 2 575 440 kg auf schwefelsaures Natron, und 1 103 760 kg auf Chlornatrium kommen. Der Nauheimer Soolsprudel könnte, wenn alles Kalkcarbonat sich absetzte, bei einer jährlichen Wassermenge von 633 000 cbm ungefähr 937 473 kg Kalkcarbonat und 13 293 kg Kieselsäure liefern. Die Soole von Neusalzwerk bei Minden bringt nach einer Berechnung von Bischof jährlich 10 145 Cubikfuss Kalkcarbonat und 462 Cubikfuss Eisenoxydhydrat an die Oberfläche. Die in der Umgebung des Laacher Sees, im Brohlthal und in dem Kessel von Wehr entspringenden Quellen setzen soviel Eisenocker ab, dass sie in 1000 Jahren ein Ockerlager ungefähr von $\frac{1}{8}$ Quadratmeile Ausdehnung und einem Fuss Mächtigkeit bilden könnten. Eine von diesen Quellen liefert jährlich 2628 Pfund Eisenoxydhydrat, eine Menge, die in 1000 Jahren eine Gebirgsspalte von 2 Zoll Mächtigkeit, 2566 Fuss Streichungslänge und ebensoviel Tiefe erfüllen könnte[1]. Bei Ober-Ebersbach zwischen Neustadt a. d. S. und Bocklet, unfern Kissingen, befindet sich ein stockförmiges bis 3 m mächtiges Ockerlager, das von einer jetzt verschwundenen Eisenquelle abgesetzt ist, und Gegenstand eines Bergbaues auf Farberde bildet, durch den jährlich gegen 3000 Ctr. Ocker gefördert werden[2].

Dem abflusslosen Owen's Lake im Inyo County, Californien, werden durch den Owen's River, einem verhältnissmässig kleinen Flusse, jährlich etwa 200 000 t von reinem Natriumcarbonat, daneben Natriumsulfat, Natriumchlorid und Kaliumsalze zugeführt, so dass dessen Wasser bei dem Mangel eines Abflusses im

[1] Die Angaben sind den Werken von G. Bischof und J. Roth entnommen.
[2] Gümbel, Geologie von Bayern, II, 687.

Laufe der Zeit zu einer concentrirten Lösung werden musste, einem Natronsee (dessen Salzgehalt siehe unten S. 336).

Flusswasser. Die Bäche und Flüsse enthalten die Bestandtheile der Quellen, von denen sie gespeist werden, sie sind aber naturgemäss im allgemeinen ärmer an gelösten festen Bestandtheilen als die Quellen, weil diese oft schon da, wo sie hervorsprudeln, viel Substanz absetzen und weil die Flüsse nicht nur Quellwasser, sondern auch Regenwasser erhalten, das, ohne tief in den Boden eingedrungen zu sein, von dem Lande ihnen zuströmt und auf seinem kurzen Weg nur wenig lösen konnte, so dass mit der Menge des zuströmenden Regenwassers der Gehalt der Bäche und Flüsse an gelösten Bestandtheilen sinkt. Von grosser Bedeutung für die Zusammensetzung des Flusswassers ist natürlich auch die Beschaffenheit des Grundwassers, das unterirdisch von den Seiten her den Flüssen zufliesst. In fast allen Flüssen ist von den gelösten Substanzen Calciumcarbonat in überwiegender Menge vorhanden; dann folgt Calciumsulfat, Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Magnesiumcarbonat und Kieselsäure; in gypsreichen Gegenden überwiegt öfter der Gehalt an Calciumsulfat gegenüber dem an Calciumcarbonat, gewisse Steppenflüsse sind besonders reich an Chlornatrium u. s. w., wie denn überhaupt in der Zusammensetzung eines Flusswassers die petrographische Beschaffenheit des Flussgebietes zum Ausdruck kommen kann.

Berechnet man aus dem Wasser des Rheins bei Bonn, der Weichsel, Rhone, Loire, Themse, des Nil, St. Lawrence und Ottawa nach T. Sterry Hunt[1] das Mittel der festen Bestandtheile, so erhält man auf 100 Theile:

	Mittel	Maximum	Minimum
Carbonate	60·1 %	81·5 %	45·9 %
Sulfate	9·9	18·9	2·5
Chloride	5·2	11·8	3·5
Sonstiges[2]	24·8	45·5	—
	100·0		

Ohne Rücksicht auf die letzte Gruppe, die die untergeordneten Bestandtheile[2] umfasst, enthalten 100 Theile fester Substanz im Mittel

80 Theile Carbonate, 13 Sulfate, 7 Chloride.

Die Menge von Calciumcarbonat, die jährlich durch die Flüsse dem Ocean zugeführt wird, hat man auf etwa 926 Millionen Tonnen geschätzt.

Ausser den in und auf der Erde fliessenden Lösungen, welche als Quellen zu Tage treten und als Bäche und Flüsse dem Meere oder Seen zueilen, kommen auch diese grossen Wasseransammlungen, die wir als die stehenden

[1] Vergl. J. Roth, Chem. Geol. I, 462.

[2] Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Phosphate, Nitrate, organische Substanz u. s. w.

Lösungen bezeichnen wollen, als wichtige Orte, an denen Mineralbildungsprocesse vor sich gehen, in Betracht.

Meerwasser. Das Meer, in das bei weitem die meisten fliessenden Lösungen sich ergiessen, enthält alle die Stoffe, die in diesen vorhanden sind und noch manche andere, jedoch diese meist in so geringen Mengen, dass der Nachweis sehr schwierig ist; nur manchmal wird durch besondere Umstände die Gegenwart des einen oder andern dieser Elemente deutlich angezeigt, wie die von Jod durch gewisse Tangarten, die verhältnissmässig grosse Jodmengen aus dem Meer aufnehmen; Fluor in den Kesselsteinen der transatlantischen Dampfschiffe; Silber wird durch den Kupferbeschlag lang fahrender Schiffe aus dem Meerwasser ausgefällt; Eisen, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel und andere lassen sich in der Asche von Seepflanzen nachweisen; ferner ist Mangan, Zink, Blei, Quecksilber und Gold im Meerwasser entdeckt worden. In Anbetracht dessen, dass jedes Mineral im Laufe der Zeit verwittert und Bestandtheile an das Wasser abgiebt, wird man annehmen können, dass Spuren von jedem Element im Meerwasser gelöst sind.

Von allen diesen sind nur wenig Stoffe in solcher Menge im Meerwasser enthalten, dass sie ohne besondere Mühe nachgewiesen werden können, hierzu gehört vor allem Chlor, das hauptsächlich als Chlornatrium vorhanden ist, in der Regel auch als an Kalium und Magnesium gebunden angenommen wird, welche beide Elemente jedoch dem Natrium gegenüber immer sehr zurücktreten; ferner ist Schwefelsäure immer leicht nachzuweisen, die man meist als an Magnesium und Calcium gebunden annimmt; schwieriger, aber immer noch verhältnissmässig leicht ist der Nachweis von Kohlensäure und Brom. Von den basischen Bestandtheilen ist Natrium, Calcium und Magnesium immer leicht, Kalium schon schwerer nachzuweisen. Die übrigen Stoffe sind in so geringer Menge im Meerwasser enthalten, dass sie nur im Verdampfungsrückstand grösserer Massen nachgewiesen werden können.

Ueber das Mengenverhältniss der im Meerwasser gelösten festen Stoffe geben zahlreiche von Forchhammer, von Bibra und andern ausgeführte Analysen Auskunft; hiernach ist dasselbe im ganzen sehr constant. Nach Forchhammer enthalten 1000 Theile Oceanwasser im Mittel 34·404 Theile feste Bestandtheile mit: 18·999 Cl, 2·258 SO_3, 0·556 CaO, 2·096 MgO, 0·367 K_2O, 10·666 Na_2O, worin das Natrium aus der Differenz unter Berücksichtigung eines geringen, nach dem Abdampfen zurückgebliebenen, in Wasser unlöslichen Rückstandes berechnet ist[1]. Unter der Annahme, dass aller Kalk an die Schwefelsäure, der Rest der Schwefelsäure an Magnesia, und der Rest der Magnesia sowie alles Kalium und Natrium an Chlor gebunden sei, berechnet

[1] Vergl. J. Roth, Chem. Geol. I, 493.

Forchhammer die unter I angegebenen Mengen der einzelnen Salze; unter II sind dieselben Salzmengen auf 100 Theile fester Substanz berechnet angegeben und unter III das Mittel aus 6 durch von Bibra mitgetheilten Analysen von Wasser des Stillen und Atlantischen Oceans, auf 100 Theile fester Substanz berechnet:

	I		II	III
NaCl	26·862	=	78·32	75·81
KCl	0·582	=	1·69	3·62
NaBr	—		—	1·19
$MgCl_2$	3·239	=	9·44	9·07
$MgSO_4$	2·196	=	6·40	5·58
$CaSO_4$	1·350	=	3·94	4·73
Rückstand	0·070	=	0·21	—
	34·299	=	100·00	100·00

In diesen Angaben sind die Basen wieder nicht ganz ohne Willkür auf die Säuren vertheilt; soll daher nur das ausgedrückt werden, was die Analyse ergiebt, so hat man die Antheile der Metalle und die der Säuren, hier ebenso wie bei den Mineralwässern, getrennt aufzuführen. Unter Zugrundelegung der von Forchhammer ermittelten, oben mitgetheilten Werthe kommen auf 1000 Theile Oceanwasser im Mittel die unter I angegebenen Mengen; die unter II angegebenen Zahlen drücken dieselben Mengen der Bestandtheile auf 100 Theile fester Substanz berechnet aus.

	I		II
Na	10·666	=	31·069
K	0·305	=	0·888
Ca	0·397	=	1·156
Mg	1·258	=	3·665
Cl	18·999	=	55·343
SO_4	2·705	=	7·879
	34·330	=	100·000

Die Menge der im Meerwasser enthaltenen Kohlensäure ist bei früheren Analysen immer zu klein gefunden worden, weil man von der, wie sich später erwiesen hat, unrichtigen Voraussetzung ausging, dass durch einfaches Auskochen des Meerwassers alle darin enthaltene Kohlensäure ausgetrieben werde. Die Versuche von J. Walther und P. Schirlitz[1] haben jedoch ergeben, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr die Kohlensäure erst nach Zusatz einer andern Säure, etwa Schwefelsäure, vollständig ausgetrieben werden kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass alle Kohlensäure als Bicarbonat im Meerwasser enthalten ist, und die Verfasser nehmen an, dass die Hauptmenge als Ammoniumcarbonat vorhanden sei. Die von ihnen ausgeführten Analysen von Wasser aus dem Golf von Neapel ergaben im Durchschnitt

[1] J. Walther u. P. Schirlitz, Studien zur Geologie des Golfes von Neapel. Z. g. G. **38**, 326. 1886.

einen Gehalt von 103 mg Kohlensäure im Liter Meerwasser, die Analysen des von der Challenger-Expedition gesammelten Wassers ergaben Werthe, die zwischen 98 und 107 mg Kohlensäure im Liter Meerwasser schwankten. Nur an Stellen, an denen ein besonders reiches Thierleben herrscht, wie auf dem Grund von den Seccen im Golf von Neapel, ist mehr Kohlensäure vorhanden, als zur Bildung von Bicarbonaten verbraucht werden kann, d. h. hier ist freie Kohlensäure im Meerwasser enthalten, was eben in dem reichen Thierleben seine Erklärung findet.

Das Verhältniss, in dem die Stoffe im Meerwasser enthalten sind, ist ein anderes als in den fliessenden Lösungen, was sich namentlich in dem Ueberwiegen der Chloride und dem Zurücktreten der Carbonate zu erkennen giebt. Zum Vergleich stellen wir das Mittel des Gehaltes an gelösten festen Bestandtheilen im Oceanwasser und Flusswasser hier (nach J. Roth) gegenüber; auf 100 Theile fester Substanz kommen:

	im Oceanwasser	im Flusswasser	im Flusswasser mit Rücksicht nur auf a, b, c
a) Carbonate[1]	0·21	60·1	80
b) Sulfate	10·34	9·9	13
c) Chloride	89·45	5·2	7
d) Sonstiges	—	24·8[2]	—
	100	100	100

Auch ist, wie schon oben betont wurde, im Gegensatz zu den sehr verschiedenartigen fliessenden Lösungen das Verhältniss der Hauptbestandtheile des Meerwassers unter einander und zum Gesammtsalzgehalt sehr geringen Schwankungen unterworfen, vorausgesetzt, dass das Wasser auf dem hohen Meer und weit entfernt von den Küsten geschöpft ist. Der Gesammtsalzgehalt selbst ist nicht immer derselbe; das Wasser im hohen Ocean enthält in 1000 Theilen 33—37 Theile, im Durchschnitt ungefähr 35 Theile oder 3·5 % Salz; der Salzgehalt steigt in solchen Meeren, die, wie z. B. das Mittelländische oder das Rothe Meer, mit dem Ocean nur durch eine enge Strasse in Verbindung stehen und in denen mehr Wasser verdunstet als zugeführt wird; er geht erheblich unter jenen Betrag herunter in solchen Meeren, die, wie das Schwarze Meer und die Ostsee, gleichfalls mit dem Ocean durch eine enge Strasse in Verbindung stehen, aber mehr Zufluss von süssem Wasser erhalten, als sie durch Verdunstung verlieren. So enthalten 1000 Theile Wasser im Mittelländischen Meer stellenweise über 39 Theile, im Rothen Meer bis zu 40 Theile Salz, dagegen im Schwarzen Meer nur ungefähr 18 Theile und in der Ostsee im Mittel etwa 5 Theile Salz.

[1] Forchhammers Rückstand (S. 329), der nicht nur Carbonate enthält.
[2] Siehe S. 327.

Salzseen. Wenn Theile des Meeres durch irgend einen geologischen Vorgang dauernd oder zeitweilig vom Meere abgeschnitten werden und durch Verdunstung mehr Wasser verlieren als sie durch Zufluss erhalten, so werden sie allmählich zu Salzseen, die dieselben Bestandtheile enthalten wie das Meerwasser, aber im Verhältniss zu diesem ein viel höheren Gesammtsalzgehalt besitzen. Sind sie vom offenen Meer zeitweilig und periodisch abgeschlossen, etwa durch eine Düne, die nur bei besonders hoher Fluth vom Meer überfluthet wird, so wird ihr Salzgehalt periodisch sich ändern, indem die während des Abschlusses salzreich gewordene Lösung durch den vorübergehenden Anschluss wieder salzärmer wird. Bei vollständigem und dauerndem Abschluss vom Meer wird das Wasser der Salzseen stetig concentrirter, vorausgesetzt, dass die Verdunstung stets stärker ist als der etwaige Zufluss von süssem Wasser; dasselbe wird eintreten, wenn der abgeschlossene Theil nur durch eine enge und flache Strasse mit dem Meer in Verbindung bleibt und die Verdunstung wieder stärker ist als der Zufluss über die vorgelagerte Barre. Eine andere Entstehung haben Salzseen, die, soweit es festgestellt werden kann, niemals mit dem Meer in einer solchen Verbindung gestanden haben, sondern nur von Süsswasserzuflüssen oder Mineralwässern gespeist werden. Es sind abflusslose Binnenseen in regenarmen Gebieten, in denen mehr Wasser verdunstet als zufliesst. Hierdurch wird die anfangs vielleicht ganz verdünnte Lösung mehr und mehr concentrirt und schliesslich für die eine oder andere Verbindung übersättigt, so dass es zu Substanzausscheidung kommt. Solche Salzseen brauchen nicht alle Bestandtheile des Meerwassers zu enthalten. Der Natur der Sache nach wird die Entstehung aller Salzseen durch ein Wüstenklima befördert.

Salzseen, die sich nach ihrer Lage und Entstehung als Ueberreste eines ehemaligen Meeres erweisen, sind besonders in der aralokaspischen Depression verbreitet, wo man in den Astrachanschen Steppen schon über 2000 kennt; der bekannteste von ihnen ist wohl der Eltonsee, dessen Wasser durch den schon seit langer Zeit erfolgenden Absatz von Kochsalz zu einer concentrirten Mutterlauge geworden ist. 1000 Theile seines Wassers enthalten je nach der Jahreszeit und dem Zufluss 256—291 Theile Salz, und hierunter soviel Magnesia, dass man ihn, wie viele andere Seen auf der Krim und in andern Gegenden, auch als Bittersee bezeichnen könnte.

Die Entstehung der Salzseen lässt sich in diesem Gebiet besonders gut verfolgen. In einer früheren Erdperiode war das ganze Gebiet vom offenen Ocean bedeckt, der vielleicht das jetzige Mittelländische Meer mit dem Nördlichen Eismeer verband. Der Ocean hat sich zurückgezogen, aber viele kleinere und grössere Seen bedecken als sogenannte Relictenseen das Land, das als ehemaliger Meeresboden mit Salz imprägnirt ist. Der grösste von ihnen ist der

Kaspisee oder das Kaspische Meer mit 439 418 qkm Oberfläche. Das Wasser des Kaspisees ist salzig, enthält aber im allgemeinen nicht soviel Salz als das Oceanwasser, weil die Wolga, der Ural und andere Flüsse süsses oder nur wenig salziges Wasser zuführen und an den seichten Ostküsten fortwährend Salz abgeschieden wird, weil hier die Verdunstung stärker ist als die Verdünnung durch Zufluss. Besonders beschränkt ist der Zufluss in den Busen und Buchten der Ostküste und die Folge davon ist, dass ihr Wasser besonders salzreich ist und um so mehr, je mehr sie vom See abgeschnürt sind. Einzelne von ihnen sind fast ebenso salzreich als die isolirten Salzseen der Steppe und es bedarf nur des gänzlichen Abschlusses gegen die See hin, um sie zu echten Salzseen werden zu lassen. Während z. B. im Kaspischen Meer an Stellen, die nicht zu sehr von Zuflüssen beeinflusst sind, 1000 Theile Wasser ungefähr 13 Theile Salz enthalten, kommen in der im Norden gelegenen Kara-Su oder Kaidak-Bucht schon 56 Theile Salz auf 1000 Theile Wasser und in dem an der Ostküste durch eine Düne fast abgeschlossenen Karabugas oder Adschi-Darja-Busen sogar 285 Theile Salz auf 1000 Theile Wasser, fast soviel als in dem in der Steppe liegenden Eltonsee als Maximum (291 Theile) gefunden ist. Es bedarf nur einer geringen Erhöhung der Düne, um den Karabugas vom Kaspisee vollständig abzuschliessen und aus der Salzbucht einen Salzsee werden zu lassen, und unzweifelhaft sind viele Salzseen in jenem Gebiet, von dem ehemals ausgedehnteren Kaspischen Meere abgeschnürt worden.

Die Stoffe, welche in diesen Salzseen enthalten sind, sind dieselben wie im Meerwasser, jedoch ist ihr Verhältniss ein anderes, wie aus den unten mitgetheilten Analysen hervorgeht.

Die folgenden Angaben über die Zusammensetzung der gelösten festen Bestandtheile sind der chemischen Geologie von J. Roth I, S. 464 entnommen; sie sind so ausgewählt, dass sie uns nicht nur mit der Zusammensetzung der Bestandtheile eines Salzsees bekannt machen, sondern auch die mit zunehmender Concentration eintretende Aenderung in dem Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile verfolgen lassen. Es ist daher auch die Zusammensetzung der in dem Kaspischen Meer gelösten festen Stoffe hier mitgetheilt. Die Zahlen geben den Salzgehalt in 1000 Theilen Wasser an.

I. C. Schmidt. Bull. Petersb. Academie **24**, 184. 1877. Mittel aus 5 Analysen. Juni-August 1876 aus 1—640 m Tiefe zwischen 42° 28′ N. Br. und 37° 55′ N. Br. geschöpft, spec. Gewicht. 1·011057.

II. Mehner. Bull. Petersb. Acad. **15**, 72. 1857. Der Kara-Su oder Kaidak bildet das schmale Südende des Mertwyi Kultuk.

III. C. Schmidt, geschöpft 26. Juli 1876, spec. Gew. = 1·26217.

IV. H. Rose, P. A. **35**, 169. 1835, spec. Gew. = 1·27288. Geschöpft im Oktober 1829.

	I Kaspisches Meer	II Kara-Su oder Kaidak-Bucht	III Karabugas	IV Eltonsee
NaCl	8·116	39·395	83·284	38·3
KCl	0·134	0·151	9·956	2·3
RbCl	0·003	—	0·251	—
$MgCl_2$	0·612	—	129·377	197·5
$MgBr_2$	0·008	—	0·193	—
$MgSO_4$	3·086	13·389	61·935	53·2
$MgCO_3$	—	0·211	—	—
$CaSO_4$	0·900	2·170	—	—
$CaCO_3$	0·078	0·963	—	—
Sa.	12·937[1]	56·279	284·996	291·3

Da auch in diesen Wässern verschiedene Basen und Säuren vorhanden sind und nicht mit Bestimmtheit gesagt werden kann, wie sie zusammengehören, berechnen wir auch hier wieder die Mengen der Metalle und die der Säuren; wir bekommen dann die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Werthe, wieder bezogen auf 1000 Theile Wasser:

	I Kaspisches Meer	II Kara-Su oder Kaidak-Bucht	III Karabugas	IV Eltonsee
Na	3·191	15·489	32·745	15·06
K	0·070	0·079	5·212	1·20
Rb	0·002	—	0·177	—
Mg	0·755	2·748	45·098	60·54
Ca	0·296	1·043	—	—
Cl	5·465	23·978	152·049	171·94
Br	0·007	—	0·168	—
SO_4	3·104	12·233	49·547	42·56
Sa.	12·890[2]	55·570[2]	284·996	291·30

Um die Mengen der Bestandtheile besser vergleichen und die Aenderung in ihrem Mengenverhältniss verfolgen zu können, beziehen wir alle auf die gleiche Menge fester Substanz, berechnen also, wieviel von jedem Stoff in 100 Theilen fester Substanz enthalten ist; wir bekommen dann die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Werthe (S. 334).

Vergleichen wir das Wasser des Kapsischen Meeres zunächst mit dem des Oceans, so finden wir, dass es ärmer an Natrium und Chlor, aber reicher an Magnesium und Schwefelsäure ist; es erklärt sich dies daraus, dass an seinen seichten Ostufern Steinsalz abgeschieden wird, die leicht löslichen Magnesiumsalze aber in Lösung bleiben. In noch höherem Grade tritt uns dies entgegen bei einem Vergleich des Wassers aus dem Kaspischen Meer mit dem seiner Buchten

[1] Ausserdem wird angegeben: 0·001 $FeCO_3$, 0·002 $Ca_3P_2O_8$, 0·002 SiO_2.
[2] Die Differenz von 0·047 und 0·709 kommt auf die Kohlensäure, die an Ca und Mg gebunden angenommen war, hier aber nicht weiter berücksichtigt wird.

	I Kaspisches Meer	II Kara-Su oder Kaidak-Bucht	III Karabugas	IV Eltonsee
Na	24·756	27·873	11·490	5·17
K	0·543	0·142	1·829	0·41
Rb	0·015	—	—	—
Mg	5·857	4·945	15·824	20·78
Ca	2·296	1·877	—	—
Cl	42·398	43·149	53·351	59·03
Br	0·054	—	0·059	—
SO_4	24·081	22·014	17·385	14·61
Sa.	100·000	100·000	100·000	100·00

und dem des Eltonsees. Das Wasser der Bucht Kara-Su enthält die Bestandtheile noch annähernd in demselben Verhältniss wie das des Kaspischen Meeres, die Lösung ist nur concentrirter geworden; das des Karabugas ist sehr viel ärmer an Natrium und reicher an Magnesium, zugleich reicher an Chlor und ärmer an Schwefelsäure und dasselbe gilt in verstärktem Maasse für das Wasser des Eltonsees, in dem die Magnesiumsalze bei weitem über die Natriumsalze überwiegen.

Als Beispiel für einen Salzsee, der wahrscheinlich niemals mit dem Ocean in Verbindung gestanden hat, sein Wasser und die Salze vielmehr von den Zuflüssen und den Quellen der Umgebung erhält, und durch fortdauernd starke Verdunstung salzreich geworden ist, nennen wir das Todte Meer, das hauptsächlich durch den Jordan gespeist wird, dessen Wasser in Vergleich zu andern Flusswässern sehr reich an Natrium, Magnesium und Chlor ist; ausserdem liefern zahlreiche Mineralquellen, die in der Umgebung des Meeres, wahrscheinlich auch im Meere entspringen, beträchtliche Salzmengen. Von den vorhandenen Analysen führen wir diejenige an, die nach J. Roth als Typus für das Wasser der Tiefen gelten kann und zugleich mit andern von Terreil ausgeführt ist. Bei einem specifischen Gewicht von 1·230 enthalten 1000 Theile Wasser ausser einem nicht weiter bestimmten Rückstand (20 Theile) 251·1 Theile Salz in dem unter I angegebenen Verhältniss, oder, auf 100 Theile fester Substanz berechnet, in dem unter II mitgetheilten Verhältniss:

	I Todtes Meer	II Todtes Meer
Na	25·107	10·00
K	4·503	1·79
Mg	42·006	16·73
Ca	4·218	1·68
Cl	170·423	67·87
Br	4·385	1·75
SO_4	0·459	0·18
Sa.	251·101	100·00

Im Vergleich zu dem Meerwasser und dem Wasser von Salzseen enthält das des Todten Meeres auffallend wenig Schwefelsäure, dagegen viel Brom und viel Chloride, namentlich Magnesiumchlorid.

Ueberhaupt können die Salzseen, die von jeher Binnenseen gewesen sind, eine viel grössere Mannigfaltigkeit in ihrer Zusammensetzung aufweisen als die andern, die ehemalige Meerestheile sind. Während diese im wesentlichen concentrirtes Meerwasser enthalten, in dem immer dieselben Bestandtheile wiederkehren und nur das Mengenverhältniss derselben mit der Concentration in Folge der Ausscheidung eines Theils der gelösten Bestandtheile sich ändert, können jene bald diese, bald andere Stoffe in überwiegender Menge enthalten und hierunter solche, die im Meerwasser, auch im concentrirten, nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Das Wasser solcher Seen ist immer das Produkt ihrer Umgebung; nach ihren besonders charakteristischen Stoffen unterscheidet man ausser den Salzseen, die durch den grossen Gehalt an Chloriden ausgezeichnet sind, die Natronseen und die Boraxseen.

Die Natronseen sind charakterisirt durch ihren grossen Gehalt an Natronsalzen überhaupt, und speciell an kohlensaurem Natron; in der Regel überwiegt unter den Natronsalzen der Menge nach Chlornatrium, dann folgt kohlensaures Natron und schwefelsaures Natron, jedoch kommt es auch vor, dass das kohlensaure Natron über Chlornatrium, oder das schwefelsaure Natron über kohlensaures Natron überwiegt; alle andern Salze, namentlich Magnesiumsalze treten sehr zurück. Die Concentration der Lösungen ist sehr verschieden; der salzärmste Natronsee ist wohl der Laacher See, der in 1000 Theilen Wasser nur 0.218 Theile Salz enthält; andere enthalten dagegen bis über 400 Theile Salz in 1000 Theilen Wasser. Auf 100 Theile fester Substanz berechnet, schwankt die Menge des kohlensauren Natrons in den verschiedenen Natronseen von 10 bis zu 68 Theilen, die des Chlornatriums von 15 (8 Theile im Laacher See) bis zu 74 Theilen und die des schwefelsauren Natrons von 4 bis zu 18 Theilen; die Menge der übrigen Salze übersteigt selten 3 Procent, nur in manchen salzarmen Natronseen, wie dem Laacher See, sind verhältnissmässig grössere Mengen von Calcium- und Magnesiumcarbonat enthalten.

Einer der reichsten Sodaseen ist der Owen's Lake in Inyo County, Californien, dessen Wasser in einem Liter 73—74 g Salz enthält, nämlich (nach Chatard)[1] (S. 336):

Die Herkunft des kohlensauren Natrons ist nicht immer ganz klar, da es sich auf verschiedene Weise bilden kann. Ein Theil desselben ist sicher aus Natronsilicaten, Bestandtheilen von vulkanischen Gesteinen und Tuffen, durch

[1] Mitgetheilt in der Abhandlung von G. Lung, Natürliche Soda, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1893. S. 8.

	im Liter
SiO_2	0·220 g
Al_2O_3, Fe_2O_3	0·038
$CaCO_3$, $MgCO_3$	0·055
$Na_2B_4O_7$	0·475
KCl	3·317
$NaCl$	29·415
Na_2SO_4	11·080
Na_2CO_3	26·963
$NaHCO_3$	5·715
	77·098 g

Verwitterung entstanden, durch fliessende Gewässer abflusslosen Seen zugeführt und hier durch die Verdunstung des Wassers angesammelt worden, die Hauptmasse ist aber wohl auf anderem Wege entstanden. J. Roth hat schon früher[1] die Ansicht ausgesprochen, dass Natriumcarbonat meist durch Umsetzung von Natriumsulfat und wahrscheinlich auch Chlornatrium mit Calciumcarbonat entstehe. Genauere Untersuchungen hierüber hat W. Hilgard[2] angestellt mit dem Ergebniss, dass in der That Alkalicarbonate aus Neutralsalzen, wie Glaubersalz und Kochsalz, durch die Wechselwirkung dieser Salze mit Calciumcarbonat in Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure sich bilden können; aus Glaubersalz und kohlensaurem Kalk entsteht so Gyps und zweifach kohlensaures Natron. Die Umsetzung ist um so vollständiger, je verdünnter die Lösung ist; in einer Lösung von Natriumsulfat wird z. B. dieses Salz nur dann vollständig in das Carbonat umgewandelt, wenn nicht mehr als 0·8 g im Liter enthalten ist; bei einem grösseren Gehalt an Natriumsulfat bleibt immer ein Theil desselben unzersetzt übrig. Die zur Umwandlung des Natriumsulfats oder Natriumchlorids in Natriumcarbonat nöthige überschüssige Kohlensäure stammt immer aus der nächsten Umgebung und ist in der Regel vulkanischen Ursprungs, wie denn viele Natronseen in vulkanischem Gebiet liegen.

Nach Hilgard's Versuchen schien es, als ob die Gegenwart von Calciumcarbonat zur Umwandlung von Natriumsulfat oder Natriumchlorid in Natriumcarbonat nothwendig sei, Versuche von H. Schulze[3] aber zeigen, dass allein durch Kohlensäure Chloride in Carbonate umgewandelt werden können. Voraussetzung hierbei ist, dass die Kohlensäure gegenüber den gelösten Chloriden in solchem Ueberschuss vorhanden ist, dass sie eine Massenwirkung zu entfalten im Stande ist. Ist dieses der Fall, so werden die Chloride der Alkalien und Erdalkalien in wässeriger Lösung durch Kohlensäure schon bei

[1] Chem. Geol. I, 463.

[2] Die Bildungsweise der Alkalicarbonate in der Natur. B. B. **25**, 3624 bis 3630. 1892.

[3] Die Zerlegung der Chloride durch Kohlensäure. Pflüger's Archiv f. Physiologie **27**, 454—484. 1882.

niederer Temperatur und Atmosphärendruck unter Bildung von Salzsäure und Alkali- oder Erdalkalicarbonat zerlegt, und zwar ist die Zerlegbarkeit der einzelnen Verbindungen verschieden, am geringsten ist die von Chlorbaryum, am grössten die von Chlornatrium, was für uns von besonderem Interesse ist. Da es in dem Gebiet der meisten Natronseen an Kohlensäure nicht fehlt, und ihr Wasser sowohl Chlornatrium als auch Natriumsulfat enthält, so ist die Möglichkeit zur Bildung von Natriumcarbonat auch bei Abwesenheit von Calciumcarbonat gegeben.

Auch durch andere Processe kann Natriumcarbonat entstehen; z. B. ist es möglich, dass Natriumsulfat durch organische Substanzen zu Schwefelnatrium reducirt wird und hieraus durch Einwirkung von Kohlensäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff Natriumcarbonat hervorgeht. Auf diese Weise soll nach einer von A. H. Hooker gegebenen und von Sickenberger in der Chemikerzeitung (1892, S. 1691) mitgetheilten Erklärung die Bildung der egyptischen Trona vor sich gehen. Die die Natronseen von Wady Atrun speisenden Quellen enthalten ursprünglich kein Natriumcarbonat, sondern Sulfat und Chlorid. Das Natriumsulfat wird durch Algen, die in den Quellen vegetiren, zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses wird durch Kohlensäure, die von massenhaft vorkommenden Mikroorganismen erzeugt wird, in Natriumcarbonat umgewandelt [1].

Allgemein scheint der nur geringe Gypsgehalt in den Absätzen der Natronseen die Ansicht von Schulze zu bestätigen, dass auch bei Abwesenheit von Calciumcarbonat eine Bildung von Natriumcarbonat erfolgen kann.

Das Natriumsulfat, aus dem durch Zutritt von Kohlensäure auf irgend eine Weise Natriumcarbonat gebildet wird, entsteht durch Umsetzung von Sulfaten, z. B. Calcium- oder Natriumsulfat, mit Chlornatrium.

Die Boraxseen sind charakterisirt durch ihren Gehalt an borsaurem Natron, der Boraxsee in Californien soll hiervon 7·64 g im Liter enthalten; sie enthalten ausserdem Chlornatrium, kohlensaures und schwefelsaures Natron, auch kohlensaures Ammon, wenig Gyps, Chlorkalium und Spuren von andern Stoffen. Die in den Boraxseen enthaltene Borsäure wird, wie es scheint ausnahmslos durch Thermen emporgebracht, die in der Regel den Borax als solchen gelöst, seltener nur die freie Borsäure ohne die nöthigen Basen enthalten.

Besonders reich an freier Borsäure sind die Lagunen von Toscana, die von den aus vulkanischem Boden strömenden „Suffioni" gespeist werden, wie die an Borsäure reichen Thermen und Dampfquellen genannt werden; ihr Wasser enthält die Sulfate von Calcium, Magnesium und Ammonium, Eisenchlorür, Salzsäure, Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und bis zu 0·1 % Borsäure.

[1] Vergl. G. Lunge, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1893. S. 10.

Ueber den Ursprung der Borsäure sind verschiedene Hypothesen aufgestellt, von denen aber keine vollständig befriedigt. Die Annahmen, sie stamme aus einem unterirdischen Lager von Schwefelbor[1] (B_2S_3) oder von Borstickstoff[2] (BN), sind wenig wahrscheinlich, weil man diese Verbindungen in der Natur noch nicht angetroffen[3] hat, immerhin ist es möglich, dass sie in einer gewissen Tiefe vorhanden sind. Die Beobachtungen an Vulkanen zeigen uns, dass Borsäure aus der Tiefe heraufgebracht wird, dass sie also bei vulkanischen Processen abgeschieden werden kann (Seite 290). Ob sie ausserdem noch auf einem wesentlich andern Weg entstehe, wissen wir nicht; jedoch sind noch verschiedene andere Bildungsweisen möglich, die aber alle die Existenz von Boraten zur Voraussetzung haben und daher nur als secundäre Bildungsweisen in Betracht kommen können. C. Rammelsberg[4] hält es für wahrscheinlich, dass der borreiche Turmalin im Granit des nahen Elba die nächstliegende Borsäurequelle für die toscanischen Suffioni sei; allerdings bliebe dann noch der Ammoniakgehalt der Suffioni unerklärt. Andere halten es für möglich, dass vom Meer und aus Seen abgelagerte Borate, wie Boracit oder Calciumborat, im Innern der Erde zersetzt werden und Borsäure liefern. So hält es G. Bischof für wahrscheinlich, dass die Borsäure von Boracit herrührt, von dem man dann annehmen müsse, dass er in der Tiefe in grösserer Menge vorhanden sei. Auch aus Borax könnte Borsäure frei werden; P. Georgievič[5] hat gefunden, dass eine Boraxlösung so beträchtliche Mengen von eingeleiteter Kohlensäure absorbirt, dass die Borsäure wahrscheinlich gänzlich verdrängt wird; er meint, vielleicht verdanke die auf die Erdoberfläche gelangende Borsäure einem ähnlichen Process ihren Ursprung. Dieselbe Beobachtung hat übrigens schon vor vielen Jahren Schweitzer mitgetheilt[6].

Ausscheidung aus Lösungen. Die in Wasser gelösten festen Stoffe können durch verschiedene Vorgänge zur Ausscheidung gelangen, von denen wir als die wichtigsten unterscheiden:

1) Entweichen oder Abkühlung des flüssigen oder gasförmigen Lösungsmittels und Druckänderung;

2) Wechselwirkung verschiedenartiger Lösungen auf einander;

3) Einwirkung von Lösungen (oder Gasen) auf Mineralien (Verwitterung);

4) Mitwirkung von Organismen.

---

[1] Dumas und Payen, Sartorius v. Waltershausen.

[2] R. Wagner, Wöhler und Deville, Warington, Popp.

[3] Warington hat angeblich Borstickstoff auf Volcano gefunden.

[4] In der von ihm übersetzten Abhandlung von D'Achiardi, Ueber den Ursprung der Borsäure und der Borate. Z. g. G. **30**, 140. 1878.

[5] Zeitschr. f. prakt. Chemie N. F. **38**, 119. 1888.

[6] Vergl. G. Bischof, Chemische Geologie **2**, 270. 1864.

Nur selten wird in der Natur einer dieser Processe sich ganz rein abspielen, in der Regel werden mehrere ineinander greifen, so dass es oft schwer sein wird, anzugeben, welchem Process ein Mineral in einem speciellen Fall sein Dasein verdankt. Nur wenn sich das Mineral unter unsern Augen noch bildet, können wir mit einiger Sicherheit angeben, auf welche Weise dies geschieht, in allen andern Fällen sind wir auf Analogieschlüsse angewiesen und können nur sagen, aus diesem oder jenem Grund halten wir es für wahrscheinlich, dass das Mineral auf diese oder jene Weise sich gebildet habe. Die Gründe, auf die wir uns hierbei stützen, liegen vor allem in der Paragenesis des Minerals; der Ort, an dem das Mineral sich findet, die Mineralien, die gleichzeitig an demselben Ort vorkommen oder die in seiner Umgebung sich finden, die Altersverhältnisse dieses Minerals zu denen in seiner Umgebung, der Erhaltungszustand dieser Mineralien, bisweilen auch die Form und Struktur des Minerals und seine Einschlüsse, alles dies giebt uns Anhaltspunkte für die Beurtheilung seiner Entstehung. Aus der Paragenesis eines Minerals machen wir uns ein Bild von den Umständen, unter denen seine Bildung erfolgte und versuchen nun unter möglichster Nachahmung dieser Umstände das Mineral nachzumachen; in der gelungenen Nachbildung erblicken wir eine weitere Stütze für unsere Ansicht über die Bildungsweise des Minerals.

Viele Mineralien können sich auch aus wässriger Lösung auf verschiedene Weise bilden und es kann selbstverständlich hier nicht unsere Aufgabe sein, von einem Mineral alle verschiedenen möglichen oder wahrscheinlichen Bildungsweisen zu verfolgen oder gar von allen Mineralien, soweit dies vielleicht möglich wäre, die Entstehung anzugeben. Wir werden vielmehr nur einige typische Beispiele genauer betrachten.

2. Absatz aus wässriger Lösung veranlasst durch das Entweichen des Lösungsmittels, Druck- oder Temperaturänderung.

Die Lösungsmittel, die hauptsächlich in Betracht kommen, sind Wasser und Kohlensäure; ist Wasser allein das Lösungsmittel, so können sich Mineralien im Innern der Erde aus ihm ausscheiden, wenn sich der Druck, unter dem das Wasser steht, erheblich ändert (vergl. oben S. 91), oder die Temperatur abnimmt, oder ihre Löslichkeit durch Zutritt anderer Stoffe geringer wird; sie werden sich dagegen vorwiegend an der Erdoberfläche abscheiden, wenn ihr Lösungsmittel entweicht. Mineralbildung durch Verdunstung des Wassers kann im Innern der Erde nur in geringem Maasse stattfinden, denn die Hohlräume, in die das verdunstende Wasser eindringen könnte, sind bald mit Wasserdampf gesättigt, und eine weitere Verdunstung könnte nicht stattfinden. An der Erdoberfläche führt die Verdunstung allein nur dann Mineralbildung herbei, wenn sie stärker ist als die Zufuhr von neuer verdünnter

Lösung; deshalb finden wir die durch Verdunstung des Wassers abgeschiedenen Mineralien mehr als Absatz von stehenden, als von fliessenden Lösungen, denn bei diesen überwiegt der Zufluss die Verdunstung. In abgetrennten Meerbusen und den abflusslosen, von Bächen gespeisten Becken der Wüsten treffen wir daher hauptsächlich die durch Verdunstung des Wassers gebildeten Mineralien. Anders ist es, wenn nicht das Wasser allein, sondern auch die im Wasser vorhandene Kohlensäure als Lösungsmittel eine Rolle spielt; dann erfolgt die Abscheidung nicht weil das Wasser verdunstet, sondern weil die Kohlensäure entweicht. Reich an Kohlensäure sind aber besonders die fliessenden Lösungen und daher finden wir die durch Entweichen der Kohlensäure abgeschiedenen Mineralien hauptsächlich als Absatz von solchen und zwar an den Stellen, wo diese mit der Luft in Berührung kommen und ihre Kohlensäure zum grössten Theil verlieren; nicht selten erfolgt gleichzeitig mit dem Verlust der Kohlensäure durch Zutritt der Luft Oxydation der gelösten Verbindung. Rings um die Quellen, auf dem Boden von Bächen und Flüssen und in Höhlen finden wir hauptsächlich die auf diese Weise gebildeten Mineralien. Nur von geringer Bedeutung ist demgegenüber die Abkühlung des Lösungsmittels, da die heissen Lösungen nur selten so übersättigt sind, dass die Abkühlung allein zur Substanzausscheidung führte. Die Borsäure in den Suffioni und die Kieselsäure an manchen Geysiren mag zum Theil in Folge der Abkühlung niedergeschlagen sein. Wir betrachten zuerst die durch Verdunstung gebildeten Absätze aus stehenden Lösungen.

Die Absätze aus stehenden Lösungen.

Die Bildung der Steinsalzlager[1] und der darin vorkommenden Mineralien. Die grössten stehenden Lösungen sind die Oceane und die Seen; aus ihnen hat sich das Steinsalz und seine Begleitmineralien abgeschieden. Nachdem wir die Zusammensetzung dieser Lösungen früher kennen gelernt haben, haben wir uns hier mit ihren Absätzen und deren Entstehungsweise bekannt zu machen.

Steinsalz ist immer begleitet von Anhydrit und Gyps, häufig ausserdem von Polyhalit, und da, wo die Ablagerungen am vollständigsten sind, treten noch die sogenannten Abraumsalze, Kieserit, Kainit, Carnallit und andere hinzu.

Das am besten bekannte und am vollständigsten erhaltene Steinsalzlager ist das von Stassfurt und Umgebung, das mit älteren und jüngeren Sediment-

[1] F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt. Halle 1875. (Hier auf S. 94—95 Literatur über Stassfurt.) — C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze. Halle 1877. — E. Pfeiffer, Bildung der Salzlager mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Lagers. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate. 33. Bd. S. 71—78. 1885.

gesteinen das Magdeburg-Halberstädter Becken ausfüllt. Das ganze Salzlager kann man in einzelne, durch ihre Zusammensetzung unterschiedene Abtheilungen gliedern, die aber nicht scharf von einander getrennt sind, sondern allmählich ineinander übergehen. Von unten nach oben folgen sich:

I. Anhydritregion, bildet die unteren Schichten des Salzlagers und enthält Steinsalz (NaCl) und Anhydrit ($CaSO_4$); der Anhydrit bildet zahlreiche, schmale Schnüre in dem krystallinisch körnigen oder späthigen Steinsalz. Die Abtheilung enthält in den oberen Theilen 96 % Chlornatrium und 4 % Anhydrit; in den tieferen steigt der Anhydritgehalt bis zu 9 %. Die Mächtigkeit der Anhydritregion beträgt mindestens 330 m[1].

II. Polyhalitregion, enthält neben Steinsalz und Anhydrit reichlich Polyhalit ($2CaSO_4.MgSO_4.K_2SO_4.2H_2O$), zugleich stellt sich ein geringer, nach oben zunehmender Gehalt an Chlormagnesium ein. Im Durchschnitt enthält diese Abtheilung:

91·2 % Steinsalz, 0·7 Anhydrit, 6·2 Polyhalit, 1·5 Chlormagnesiumhydrat.

Die Mächtigkeit beträgt ungefähr 62 Meter. An der Grenze zwischen Anhydrit- und Polyhalitregion tritt als seltenes Mineral Hydroboracit ($CaMgB_6O_{11}$ $.6H_2O$) auf.

III. Kieseritregion, ist ausgezeichnet durch den Gehalt an Kieserit ($MgSO_4.H_2O$); enthält ausserdem Steinsalz, Anhydrit, Polyhalit, Chlormagnesiumhydrat und nicht unbeträchtliche Mengen von Carnallit. Im Durchschnitt enthält diese Region:

65 % Steinsalz, 17 % Kieserit, 13 % Carnallit, 3 % Chlormagnesiumhydrat, 2 % Anhydrit.

Die Mächtigkeit beträgt ungefähr 56 Meter.

IV. Carnallitregion, enthält als Hauptbestandtheil Carnallit ($KCl.MgCl_2.6H_2O$), daneben Steinsalz, Kieserit und Chlormagnesiumhydrat und zwar im Durchschnitt etwa:

55 % Carnallit, 25 % Steinsalz, 16 % Kieserit, 4 % Chlormagnesiumhydrat.

Die Mächtigkeit der Carnallitregion beträgt ungefähr 42 Meter.

Ausserdem finden sich an einzelnen Stellen der Carnallitregion noch die folgenden Mineralien:

Sylvin KCl, Kainit $MgSO_4.KCl.3H_2O$, Bischofit $MgCl_2.6H_2O$, Tachyhydrit $CaCl_2.2MgCl_2.12H_2O$, Douglasit $2KCl.FeCl_2.2H_2O$, Bittersalz $MgSO_4.7H_2O$, Astrakanit (Blödit) $Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$, Kaliumastrakanit $K_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$, Pikromerit $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$, Glaserit $Na_2SO_4.3K_2SO_4$, Glauberit $Na_2SO_4.CaSO_4$,

[1] Die folgenden Zahlenangaben sind dem Werke von F. Bischof entnommen.

Glaubersalz $Na_2SO_4.10H_2O$, Syngenit $K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$, Löwëit $2Na_2SO_4.2MgSO_4.5H_2O$.

Die drei letzteren sind bis jetzt nicht in Stassfurt, wohl aber in Kalusz und andern Salzlagern vorgekommen.

Ferner sind aus der Carnallitregion einige Borate bekannt geworden: Boracit $2Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2$, Eisenboracit und Hydroboracit, Pinnoit $MgB_2O_4.3H_2O$, Ascharit 3 $Mg_2B_2O_5.2H_2O$, Heintzit (Kaliborit oder Hintzeit) $Mg_2KB_9O_{16}.8H_2O$ und Sulfoborit $3MgSO_4.2Mg_3B_4O_9.12H_2O$.

Eisenglimmer, Bergkrystall, Schwefel, Schwefelkies, Cölestin sind gleichfalls in Carnallit angetroffen worden, der erstere bewirkt dessen rothe Färbung; chemisch ist ferner Carnallit ausgezeichnet durch einen geringen Bromgehalt [1], während Jod fehlt.

Alle die zuletzt genannten Mineralien treten gegenüber dem Carnallit sehr zurück und nur Kainit gewinnt eine grössere Bedeutung, indem er bei Leopoldshall ein mächtiges Lager über Carnallit bildet, so dass man hier noch von einer fünften, der Kainitregion, sprechen kann.

Das ganze Lager ist überdeckt von Salzthon, auf den wieder Schichten von Anhydrit, Gyps und Steinsalz folgen.

Wenn wir nun versuchen wollen, die Bildung eines solchen Steinsalzlagers und der in ihm enthaltenen Mineralien zu verfolgen, so müssen wir die ursprünglichen Mineralien von denen unterscheiden, die sich später aus ihnen gebildet haben. Als ursprüngliche Mineralien aber können wir nur Anhydrit, Steinsalz, Polyhalit, Kieserit, Carnallit, vielleicht noch einen Theil des Sylvin und des Bischofit und Boracit ansprechen. Betrachten wir deren Aufeinanderfolge, so sehen wir, dass die leichter löslichen auf die schwerer löslichen folgen (abgesehen von Boracit), so dass die oberste Region vorwiegend aus dem am leichtesten löslichen Mineral, dem zerfliesslichen Carnallit besteht. Dies sowohl wie die Zusammensetzung der Mineralien und ihr Auftreten in der Natur lassen es als sicher erscheinen, dass sie aus Meerwasser abgesetzt sind. Das Meerwasser stellt jedoch eine so verdünnte Lösung dar, dass ein direkter Absatz aus ihm nicht möglich ist, es müssen besondere Umstände eine Concentration herbeiführen. Wir haben früher gesehen, in welcher Weise dies geschehen kann: Ein Meerbusen, der durch eine vorgelagerte Barre vom Meere geschieden und nur durch eine schmale und eben wegen der Barre flache Strasse mit ihm verbunden ist und durch Verdunstung mehr Wasser verliert, als er etwa durch Zuflüsse vom Lande erhält, wird mit der Zeit zu einer concentrirten Lösung; das Wasser, das er durch Verdunstung verliert,

[1] Der aber doch zur wichtigsten Bromquelle geworden ist.

wird immer wieder durch Meerwasser ersetzt und sein Salzgehalt wird auf diese Weise ununterbrochen vermehrt. Bei einem gewissen Zeitpunkt muss daher die Lösung übersättigt sein und Ausscheidung fester Substanz muss erfolgen; in diesem Stadium befindet sich die Karabugas-Bucht des Kaspischen Meeres, auf dessen Boden sich eine Steinsalzschicht von unbekannter Mächtigkeit abgeschieden hat. Die zurückbleibende Mutterlauge ist besonders reich an Magnesium (vergl. S. 333) entsprechend der leichten Löslichkeit der Magnesiumsalze. So lange der Meerbusen mit dem Meere in Verbindung steht, fliesst oben über die Barre Meerwasser zu, gleichzeitig aber wird von einem gewissen Zeitpunkt ab unten über die Barre die schwere Mutterlauge vom Meerbusen in das Meer strömen. Dies wird um so später eintreten, je höher die Barre ist, die den Meerbusen vom Meere trennt. Wir hätten also in der Tiefe des Meerbusens eine schwere, besonders an Magnesiumsalzen reiche Mutterlauge, in den oberen Theilen aber eine leichtere Lösung, die durch Verdunstung fortdauernd concentrirt wird.

Die Ausscheidung von fester Substanz überhaupt, sowie die Zusammensetzung und Reihenfolge der Ausscheidungen aus einer solchen Lösung hängt nicht allein von ihrer Löslichkeit in reinem Wasser ab, sondern auch von der Natur und dem Mengenverhältniss der gleichzeitig gelösten Substanzen und der Temperatur.

Dass die Zusammensetzung einer Lösung von grossem Einfluss auf die Löslichkeit einer Substanz sein kann und dass die in einer Lösung befindlichen Salze den Wassergehalt einer sich abscheidenden Verbindung beeinflussen und im allgemeinen die Bildung von wasserärmeren oder wasserfreien Verbindungen begünstigen, haben wir an anderer Stelle (S. 92 und S. 144) gesehen.

Der Einfluss der Temperatur geht dahin, dass aus derselben Lösung bei verschiedener Temperatur verschiedene Salze auskrystallisiren können. Diese aus Laboratoriumsversuchen (S. 78) bekannte Thatsache ist auch in der Natur zu beobachten. An den Buchten des Kaspischen Meeres scheidet sich ausser Gyps im Sommer noch Kochsalz und Bittersalz aus, im Winter dagegen Glaubersalz ($Na_2SO_4 . 10H_2O$) oder Thenardit (Na_2SO_4), während das Magnesiumsalz als Chlormagnesium in Lösung bleibt; in den Uebergangsjahreszeiten bildet sich das Doppelsalz der beiden Sulfate, der Astrakanit, $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$, und Kochsalz. Diese Salze sind immer nur Uferbildungen und spielen als solche bei der Bildung der Steinsalzlager keine wesentliche Rolle; dagegen sind es charakteristische oft recht mächtige Absätze vieler Salzseen im Gebiete des Kaspischen Meeres, in Centralasien, Californien, Nevada und andern Ländern.

Direkte Beobachtungen über die Reihenfolge der Ausscheidungen aus Meerwasser hat Usiglio[1] mit Wasser des Mittelländischen Meeres angestellt,

[1] Annales de Chimie et de Phys. (3) **27**, 189.

indem er eine grössere Menge nach und nach verdunsten liess und die ausgeschiedene Substanz von Zeit zu Zeit untersuchte. Zuerst schied sich Calciumcarbonat ab, das in dem untersuchten Wasser in verhältnissmässig grosser Menge enthalten war, sonst aber unter den Absätzen dieser Art keine Rolle spielt; es enthielt zugleich etwas Eisenoxyd. Hierauf schied sich Calciumsulfat als Gyps (auch als Anhydrit?) aus, dann folgte Chlornatrium mit Calciumsulfat, dem später geringe Mengen von Magnesiumsalzen sich beimischten. Je mehr Chlornatrium bei fortdauernder Verdunstung ausfällt, desto reicher wird die übrig bleibende Mutterlauge an Magnesiumsalzen und desto grösseren Einfluss gewinnt die Temperatur auf die Zusammensetzung der Ausscheidungen, so dass schliesslich aus einer Lösung, die am Tag in Folge der Verdunstung fast nur Kochsalz liefert, in der Nacht in Folge der Abkühlung reichlich Bittersalz anschiesst. Um die weitere Ausscheidungsfolge besser ermitteln zu können, hat Usiglio die übrig bleibende Mutterlauge jedesmal von der ausgeschiedenen Substanz abgegossen, ehe er sie aufs neue der Verdunstung am Tag (im Sommer) und der Abkühlung in der Nacht aussetzte.

Aus der ersten abgegossenen Mutterlauge schied sich am Tag in Folge der Verdunstung ein Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat aus, das nur selten Spuren von Kalisalz enthielt. Die hiervon abgegossene zweite Mutterlauge lieferte in der Nacht in Folge der Abkühlung wieder Magnesiumsulfat. Die dritte Mutterlauge lieferte am Tag durch Verdunstung einen Absatz von dem als Pikromerit bekannten Doppelsalz $MgSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$, von Magnesiumsulfat, Chlornatrium, Chlormagnesium und Brommagnesium. Aus der davon abgegossenen vierten Mutterlauge schied sich Nachts in Folge der Abkühlung das als Carnallit bekannte Doppelsalz aus, dem später oft noch etwas Pikromerit folgte. Die fünfte Mutterlauge lieferte am Tag, an dem die Temperatur in der Sonne bis zu 50° stieg, keinen weiteren Absatz, bei Beginn der Abkühlung dagegen wieder fast reinen Carnallit; nur wenn die Abkühlung sehr schnell erfolgte, schied sich zugleich auch Magnesiumsulfat aus. Die noch übrig gebliebene Mutterlauge enthielt geringe Mengen von Chlornatrium, Magnesiumsulfat, eine Spur von Kalisalz und eine beträchtliche Menge Chlormagnesium. Aus dieser letzten Mutterlauge krystallisirte (im Herbst), nachdem sie auf eine Temperatur von 5—6° gekühlt war, viel Chlormagnesium.

Nach dem Gesagten können wir über die Bildung der Mineralien in den Steinsalzlagern das folgende aussagen:

So lange der Meerbusen mit dem Meere in Verbindung steht, scheidet sich wesentlich nur Calciumsulfat und Chlornatrium ab; das Calciumsulfat finden wir wasserfrei als Anhydrit und wasserhaltig als Gyps. Gyps bildet in der Regel das Liegende der Salzlager, während Anhydrit in allen Regionen auftritt und oft zahllose schmale Schnüre im Steinsalz bildet. Der erste Absatz des

Calciumsulfats als Gyps ist in Folge der Verdunstung erfolgt, bei den späteren kam noch der hohe Gehalt an Magnesiumsulfat in der nach dem Absatz von Steinsalz gebliebenen Mutterlauge zur Geltung, der die Löslichkeit des Calciumsulfats vermindert und bei der Vermischung des neu hinzugeströmten Meerwassers mit der Mutterlauge die Abscheidung des Calciumsulfats veranlasst; wegen des grossen und immer mehr zunehmenden Gehalts der Mutterlauge an leicht löslichen Chloriden scheidet sich das Calciumsulfat später nicht mehr als Gyps, sondern als Anhydrit aus. Der Gyps bildet in seinem ursprünglichen Zustand ein feinkörniges Aggregat; die im Gypsgebirge in Höhlen und auf Spalten sich findenden Krystalle und faserigen Aggregate von Gyps sind spätere Bildungen.

Das Chlornatrium scheidet sich als Steinsalz aus; ob das Salz gleich bei seiner Ausscheidung so grossspäthige Massen gebildet habe, in denen es sich jetzt findet, oder ob es ursprünglich ein feiner körniges Aggregat war, das erst allmählich bei fortdauernder Durchfeuchtung grosskrystallinisch wurde, ist nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden, doch ist wohl das letztere anzunehmen.

Ueber die Bedingungen, unter denen das in den Steinsalzlagern nun folgende Mineral, der Polyhalit, sich bildete, wissen wir nichts. Nach den Versuchen von Usiglio scheidet sich aus Meerwasser beim Verdunsten Pikromerit aus, der aber in den Steinsalzlagern als ursprüngliche Bildung nicht vorkommt. Es ist vielleicht anzunehmen, dass er hier durch Polyhalit ersetzt sei, der dieselben Verbindungen wie Pikromerit aber ausserdem noch Calciumsulfat enthält, durch das er schwerer löslich ist als jener und deshalb früh zur Abscheidung kommen konnte.

Die andern in Lösung befindliche Stoffe, „die Mutterlaugensalze“ konnten erst zur Abscheidung kommen, nachdem die Verbindung des Meerbusens mit dem Meere vollständig unterbrochen war; aus dem Meerbusen ist dann ein Salzsee geworden.

Das erste Stadium eines solchen Salzsees bietet uns der Eltonsee. Die Zusammensetzung seines Wassers ist die einer Mutterlauge, welche entsteht, wenn eine sehr grosse Menge Meerwasser bei sehr gelinder Temperatur so lange verdampft, als sich noch Kochsalz aus ihr abscheidet; es ist für Bittersalz so gesättigt, dass bei Temperaturerniedrigung, also im Winter, solches am Ufer zur Ausscheidung kommt, während im Sommer nur Kochsalz und Gyps am Ufer gefunden wird. Würde die Verdunstung noch stärker sein, so müsste schliesslich zu jeder Jahreszeit Ausscheidung von Magnesiumsulfat stattfinden, um so mehr, als infolge des mit den Ausscheidungen zunehmenden Chlormagnesiumgehaltes der Mutterlauge die Löslichkeit des Magnesiumsulfates abnimmt. Das Sulfat scheidet sich hier in dem flachen Eltonsee als Bittersalz mit 7 Molekülen Wasser aus, in den Salzlagern aber treffen wir

es als Kieserit mit einem Molekül Wasser, was sich nach dem oben (S. 144) mitgetheilten Versuch von Precht und Wittjen aus dem hohen Chlormagnesiumgehalt der Mutterlauge erklärt. Auch Usiglio hatte schon beobachtet, dass das aus einer sehr salzreichen Lösung krystallisirte Magnesiumsulfat eine andere Krystallform und geringeren Wassergehalt hat als Bittersalz. Im Kieserit eingewachsen finden sich vollständig ausgebildete Anhydritkrystalle.

Aus der nun noch übrig bleibenden Mutterlauge hat der Carnallit sich ausgeschieden. Auf die Entstehung des Carnallits hat nach unsern Erfahrungen die Zusammensetzung der Mutterlauge, die Temperatur und die Beschaffenheit der Atmosphäre einen entscheidenden Einfluss. Die Mutterlauge muss namentlich einen Ueberschuss von Chlormagnesium enthalten, wenn Carnallit aus ihr sich abscheiden soll, denn aus einer Lösung, die Chlorkalium und Chlormagnesium in dem Verhältniss wie in Carnallit enthält, scheidet sich nicht direkt Carnallit, sondern zuerst Chlorkalium in der Form des Sylvin ab; hierdurch aber bekommt die Lösung einen Ueberschuss an Chlormagnesium und es kann sich bei weiterer Verdunstung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ($+ 15^0$), vorausgesetzt, dass die Luft trocken ist, Carnallit bilden. Ein Ueberschuss von Chlormagnesium ist aber in den natürlichen Mutterlaugen vorhanden. Die Ausscheidung von Carnallit aus einer solchen Lösung wird durch Abkühlung in hohem Grade gefördert; ebenso begünstigt trockne Luft die Carnallitbildung. Eine in grossem Maassstab durch Abkühlung heisser Mutterlaugen erfolgte Carnallitbildung hat J. Liebig[1] zu Salzhausen bei Nidda im Grossherzogthum Hessen beobachtet. Es wurde dort in einem Jahre alle Mutterlauge, die übrigens nur geringe Mengen von Kali enthielt, in Gruben gesammelt, welche mit Holz und Lehm bekleidet waren, und in eine dieser Gruben wurden aus den Pfannen nach und nach 150—200 Centner heisser Mutterlauge gebracht. Der grösste Theil der Mutterlauge sickerte durch die Wände hindurch, während auf dem Boden der Gruben bei dem Erkalten ziemlich grosse Krystalle des später Carnallit genannten Doppelsalzes sich ausschieden; die Menge dieses Salzes wurde auf mehrere Centner geschätzt. In der darüber stehengebliebenen Flüssigkeit konnten nur noch Spuren von Kali nachgewiesen werden. Eine andere, von Bischof mitgetheilte Beobachtung, dass aus den abtröpfelnden Laugen der unteren Kalisalzbaue sich Krystalle von Carnallit absetzen, beweist, dass nicht nur durch Abkühlung heisser Lösungen, sondern auch durch trockene Luft die Carnallitbildung herbeigeführt werden kann. Der in den unteren Teufen des Salzlagers von Vienenburg auftretende, von Bischofitschnüren durchzogene secundäre Carnallit ist unzweifelhaft auf diese Weise entstanden, während es bei dem in den oberen Teufen auftretenden Carnallit unbestimmt ist, ob trockene Luft oder Temperaturschwankungen seine Abscheidung ermöglicht haben.

[1] Kastner's Archiv f. d. ges. Naturlehre **9**, 316. 1826.

Bemerkenswerth ist, dass in Carnallit eingewachsene Steinsalzkrystalle nicht, wie gewöhnlich, die Würfelform haben, sondern Oktaëder sind, die oft eine recht beträchtliche Grösse erreichen; wir haben an anderer Stelle (S. 138) in dem Einfluss der Lösungsgenossen eine Erklärung für diese ungewöhnliche Formenausbildung gefunden.

Ueber die Bildung der übrigen in den Abraumsalzen, namentlich in der Carnallitregion vorkommenden Mineralien ist folgendes bekannt:

Sylvin geht aus Carnallit hervor, wenn feuchte Luft oder überhaupt Feuchtigkeit auf diesen einwirkt; das Chlormagnesium aus dem Carnallit fliesst fort, während Chlorkalium als Sylvin (auch Leopoldit genannt) zurückbleibt. In den Stollen des Stassfurter Bergwerks lässt sich dieser Umwandlungsprocess täglich verfolgen. In dem Salzlager von Kalusz in Galizien ist er soweit vorgeschritten, dass kaum noch Spuren von Carnallit zu finden sind. Da wo der Carnallit nicht rein, sondern mit Kieserit gemischt ist, entsteht statt des Sylvin Kainit.

Kainit ist, wie man mit G. Tschermak annimmt, aus Carnallit und Kieserit bei Gegenwart von Wasser hervorgegangen, etwa nach der Gleichung:

$$MgSO_4.H_2O + KCl.MgCl_2.6H_2O + 2H_2O = MgSO_4.KCl.3H_2O + MgCl_2.6H_2O.$$

Er bildet sich nur, wenn Chlormagnesium im Ueberschuss vorhanden ist; so konnte ihn A. de Schulten[1] nachbilden durch Eindampfen und Abkühlen einer Lösung von 500 g krystallisirtem Magnesiumchlorid, 40 g Kaliumsulfat und 50 g Bittersalz. Aus einer Lösung des Kainit dagegen krystallisirt nicht wieder Kainit, sondern die Verbindung des Pikromerit.

Die Umwandlung des Carnallit in Kainit und Sylvin hat vorzugsweise da stattgefunden, wo das Lager einen Sattel bildet. Kloos[2] nimmt daher an, dass die Sattelbildung kurz nach der Salzausscheidung stattgefunden habe und die höchsten Wölbungen der Sättel aus dem Meerwasser emporragten. Auf diesen sei der Carnallit durch das Meerwasser bis in eine bestimmte Tiefe umgewandelt. Der Umwandlungsprocess bestand theils in einer Auflösung von Chlormagnesium; aus dem Carnallit wurde so Sylvin, und indem das in Lösung gegangene Chlormagnesium auf das Chlornatrium der Mutterlauge fällend wirkte, entstand das Sylvinit oder Hartsalz genannte Gemenge von Sylvin und Steinsalz. Chlormagnesium wirkt aber auch fällend auf Magnesiumsulfat, das sich entweder für sich als Kieserit oder in Verbindung mit Chlorkalium als Kainit ausscheidet.

Bischofit kann, wie die Versuche von Usiglio zeigen, aus der Mutter-

[1] C. r. **111**, 428. 1890.

[2] Die neueren Aufschlüsse über die Ausdehnung der Kali- und Magnesiasalzlagerstätten u. s. w. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1895. S. 155.

lauge krystallisiren, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass der im Salzlager gefundene Bischofit ein Theil von dem Chlormagnesium ist, das bei der Umwandlung des Carnallit in Sylvin und Kainit frei geworden und vielleicht durch besonders starke Verdunstung in der trockenen Luft fest geworden ist. Da Bischofit an der Luft sofort zerfliesst, ist sein Vorkommen nur unter günstigen Umständen zu constatiren und so hat man ihn denn bis jetzt nur bei Leopoldshall und besonders reichlich bei Vienenburg angetroffen, während gelöstes Chlormagnesium alle Schichten des Salzlagers durchdringt.

Tachyhydrit findet sich mit Kieserit und Carnallit nur in der obersten Abtheilung des Salzlagers. Ob er sich direkt abgeschieden habe oder etwa aus Gyps oder Anhydrit hervorgegangen sei, ist nicht entschieden. Auch die A. de Schulten gelungene Nachbildung (aus einer eingedampften und abgekühlten Lösung von 200 g wasserfreiem Chlorcalcium und 150 g krystallisirtem Chlormagnesium) macht seine natürliche Entstehungsweise nicht klarer.

Douglasit krystallisirte hauptsächlich gleichzeitig mit Carnallit aus, ist aber bisher nur in ganz geringer Menge nachgewiesen worden. Aus ihm ist nach Precht[1] das im Carnallit als Eisenglimmer ausgeschiedene Eisenoxyd durch Oxydation hervorgegangen. Er meint, das Doppelsalz sei durch Wasser zersetzt und das Eisenchlorür unter Bildung von Wasserstoff zu Eisenchlorid und Eisenoxyd oxydirt, etwa nach der Gleichung:

$$6\,FeCl_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 6\,H.$$

Durch diese nicht gerade sehr wahrscheinliche Annahme erklärt Precht zugleich die Entstehung von Wasserstoff, der manchmal in grosser Menge in den mittleren Schichten hervorbricht. Das Eisenchlorid, wovon im Salzlager noch nichts aufgefunden ist, soll sich mit Magnesiumhydrat, deren Existenz Precht nachweisen konnte, in Eisenoxyd und Chlormagnesium umsetzen.

Bittersalz (Reichardtit) geht aus Kieserit hervor, der in Berührung mit Wasser oder Salzlösung in das wasserreichere Salz sich umwandelt.

Pikromerit überkrustet oft den Kainit und ist aus ihm durch Einwirkung von Wasser hervorgegangen; der Process verläuft etwa nach der Gleichung:

$$2\,(MgSO_4.KCl.3\,H_2O) + 6\,H_2O = MgSO_4.K_2SO_4.6\,H_2O + MgCl_2.6\,H_2O.$$

Ebenso kann er sich aus Lösungen, die Chlorkalium neben überwiegendem Magnesiumsulfat oder nur Kalium- und Magnesiumsulfat enthalten, ausscheiden[2].

Das in den Doppelsalzen Astrakanit, Löwëit, Glaserit und Glauberit auftretende Natriumsulfat, das in manchen Salzlagern (z. B. Kalusz) auch für sich als Glaubersalz vorkommt, ist durch Umsetzung von Steinsalz mit Kieserit oder Kainit unter Bildung von Chlormagnesium entstanden[3] und hat

[1] B. B. **12,** 560. 1880; **13,** 2328. 1881. [2] Vergl. oben S. 146.

[3] Vergl. Roman Zaloziecki, Monatsber. für Chemie **13,** 504. Referat im Chem. Centralbl. 1892, II, 492.

sich mit den Sulfaten von Magnesium, Calcium und Kalium zu den genannten Doppelsalzen vereinigt. Aus gemischten Salzlösungen scheidet sich Glaubersalz bei niederer Temperatur aus.

Ob es zur Bildung dieser Doppelsalze kommt, hängt, wenn im übrigen die nöthigen Bedingungen erfüllt sind, von der Temperatur ab[1]. Astrakanit (Blödit) z. B. bildet sich in rein wässeriger Lösung nur, wenn die Temperatur nicht unter 21·5° liegt; unterhalb dieser Temperatur bleibt eine Mischung der beiden Sulfate von Magnesium und Natrium in molekularem Verhältniss unverändert, oberhalb dieser Temperatur bildet sich aus ihr das Doppelsalz des Astrakanit. Aus einer äquimolekularen Lösung von Kochsalz und Bittersalz scheidet sich oberhalb 31° Astrakanit ab, während Magnesiumchlorid gelöst bleibt; unterhalb dieser Temperatur dagegen scheidet sich Magnesiumsulfat und Chlornatrium aus, oder bei niederer Temperatur Glaubersalz, während dann Magnesiumchlorid wieder gelöst bleibt. Die Bedingungen, unter denen sich Pikromerit oder Schönit und Kaliumastrakanit bilden, haben wir bereits an anderer Stelle besprochen[2].

Der unter den Abraumsalzen vorkommende Boracit bildet selten deutliche Krystalle, meist faserige oder dichte und erdige Massen, die den besonderen Namen Stassfurtit bekommen haben. Nach der Art des Vorkommens unterliegt es keinem Zweifel, dass Boracit aus der Mutterlauge abgesetzt ist, wenn wir auch über die näheren Umstände nichts weiter wissen; eine Nachbildung unter den, den natürlichen möglichst entsprechenden Bedingungen ist bis jetzt nicht gelungen. Die andern in der Kainitregion vorkommenden Borate, Pinnoit ($MgB_2O_4.3H_2O$) und Ascharit ($3Mg_2B_2O_5.2H_2O$) sind wahrscheinlich durch Einwirkung von Salzlösung aus Boracit hervorgegangen; ebenso soll das unter dem Namen Heintzit, Kaliborit und Hintzeit beschriebene Kali-Magnesiumborat aus Pinnoit entstanden sein.

Der in den Salzlagern sich findende Schwefelkies ist vielleicht aus Eisenoxydulsulfat durch Reduktion entstanden. Da Eisenchlorür in den Lagern nachgewiesen ist und Sulfate häufig sind, kann durch Umsetzung Eisenoxydulsulfat entstehen, das durch reducirend wirkende Stoffe in Schwefelkies umgewandelt werden kann.

In den Steinsalzlagern haben wir somit das grossartigste Beispiel für Mineralbildung durch Verdunstung des Lösungsmittels und zugleich bieten uns die vollständigen Lager mannigfache und interessante Beispiele für die gegenseitige Umsetzung der Salze.

Die Bildung von Steinsalz und Gyps allein ist in den Wüstengebieten

---

[1] van't Hoff und van Deventer, Zeitschr. f. phys. Chemie 1, 170. 1887. W. Nernst, Theoret. Chemie 502. O. Lehmann, Molekularphysik I, 678.

[2] S. 146.

eine sehr verbreitete Erscheinung und nicht auf die Nähe der Meeresküste beschränkt. Kleinere und grössere Salzseen, Sümpfe und Tümpel, die wohl einen Zufluss, aber keinen Abfluss haben, liefern je nach dem Grade der Verdunstung grössere und kleinere Salzmassen, oft von grosser Reinheit.

Die Absätze aus Natronseen bestehen hauptsächlich aus Alkalicarbonaten [1]). Bemerkenswerth ist, dass hierunter das als Soda bekannte Natriumcarbonat ($Na_2CO_3.10H_2O$) sehr selten ist, es soll sich z. B. an einem der Seen bei Ragtown im Staate Nevada finden; das natürliche Natriumcarbonat ist fast immer wasserärmer, was leicht erklärlich ist, da einmal die Lösungen noch andere Salze enthalten und diese die Abscheidung von wasserärmerem Salz begünstigen (vergl. oben S. 144), und da ferner Soda nur bei niederer Temperatur und in feuchter Luft beständig ist, bei einer 37° übersteigenden Temperatur und in trockner Luft aber zerfällt und in das Salz mit einem Molekül Wasser übergeht, das in der Natur als Absatz einiger Natronseen und als Ausblühung des Bodens in trockenen Gegenden vorkommt und als Mineral den Namen Thermonatrit ($Na_2CO_3.H_2O$) führt. Dieselbe Verbindung kann man aus einer Lösung von Natriumcarbonat bei über 35° krystallisirt erhalten. Viel häufiger als Thermonatrit scheidet sich aus Natronseen das unter dem Namen Trona oder Urao bekannte Mineral ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$) ab, was sich dadurch erklärt, dass das normale Carbonat durch die überall gegenwärtige Kohlensäure in das Bicarbonat übergeführt wird und aus einer Lösung, die beide Carbonate enthält, jene Verbindung beim Verdunsten sich ausscheidet. Je nach dem Verhältniss, in dem das normale Carbonat und das Bicarbonat in der Lösung enthalten sind, ist der Absatz fast rein oder enthält er bald mehr normales, bald mehr Bicarbonat als der obigen Formel entspricht. Die Natronseen in Aegypten, der Provinz Fessan in Afrika, der Gegend von Merida in Venezuela, die von Nordamerika und andere liefern reichlichen Absatz von Trona. Aus diesen und andern Natronseen scheidet sich daneben das Doppelsalz des Gay-Lussit ($CaCO_3.Na_2CO_3.5H_2O$) oft in sehr erheblicher Menge aus, so namentlich in der Gegend von Merida in Venezuela und unweit Ragtown im Staate Nevada, hier aus einem kleinen Kratersee, dem Little Salt Lake. Die Bildung des Gay-Lussit in der Natur hat ihr Analogon in Bildung derselben Verbindung in Sodafabriken [2], wo häufig aus den kalkhaltigen Sodalaugen Krystalle von der Form und Zusammensetzung des natürlichen Gay-Lussit anschiessen.

Die Absätze der Boraxseen bestehen hauptsächlich aus borsauren, daneben aber oft noch aus schwefelsauren und andern Salzen. Unter den borsauren Salzen ist namentlich Borax oder Tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) häufig,

---

[1] Ueber die Herkunft derselben siehe oben S. 335.
[2] Vergl. Arzruni, Z. Kr. **6**, 24.

der in grosser Menge am Ufer der Boraxseen in Thibet, Californien und Nevada und in andern Gegenden abgesetzt wird. Während der Borax in Thibet hauptsächlich von Steinsalz begleitet wird, stellen sich an anderen Orten ausserdem Sulfate als charakteristische, gleichfalls durch Verdunstung des Wassers abgeschiedene Begleiter ein. So sind am Borax Lake in Californien Thenardit (Na_2SO_4), Sulfohalit ($3Na_2SO_4.2NaCl$) und Hanksit ($4Na_2SO_4.Na_2CO_3$) gefunden worden, letzterer oft als Einschluss in Boraxkrystallen. Dass das Natriumsulfat sich wasserfrei abscheidet, findet nach den Versuchen von Retgers (vergl. S. 144) in dem Chlornatriumgehalt des Wassers seine Erklärung. Ebenso wie aus Natronseen sich bisweilen ein Kalk-Natriumcarbonat, der Gay-Lussit, so scheidet sich aus Boraxseen in einigen Gegenden ein Kalk-Natronborat ab, das Ulexit, Tiza oder Boronatrocalcit genannt wird, und nach der Formel $NaCaB_5O_9.8H_2O$ zusammengesetzt ist. Begleitet von Steinsalz, Gyps, Glauberit ($Na_2SO_4.CaSO_4$), hier und da auch von Glaubersalz, findet er sich in ausgedehnten Gebieten in Nevada und ist, wie die andern Salze, durch Verdunstung des Wassers entstanden. Sehr grosse Massen von Boronatrocalcit finden sich ferner in Tarapacá in den Salpeterbecken, aber auch abgesondert davon in Sand und Thon eingebettet.

Die Suffioni Toscanas sind besonders ausgezeichnet durch ihren reichlichen Absatz von Borsäure (H_3BO_3), die als Mineral Sassolin genannt wird. Sie wird durch die heissen Dämpfe an die Oberfläche gebracht und scheidet sich hier nach deren Verdichtung oder nach der Verdunstung des Wassers in Form eines feinen krystallinischen Pulvers ab. In denselben Absätzen finden sich noch einige andere Borate und Sulfate, die aber meist nur sehr untergeordnet auftreten, es ist dies:

Larderellit ($(NH_4)_2O.4B_2O_3.4H_2O$), Lagonit ($Fe_2O_3.3B_2O_3.3H_2O$),
Bechilit ($CaB_4O_7.4H_2O$) und Boussingaultit $(NH_4)_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$.

Die Absätze aus fliessenden Lösungen.

Das Lösungsmittel, welches die Substanzen im Wasser gelöst hält und mit dessen Entweichen der Absatz beginnt, ist hauptsächlich Kohlensäure; die Substanzen, deren Löslichkeit von Kohlensäure besonders beeinflusst wird, sind vor allem Carbonate; an sich sehr schwer löslich, werden sie unter dem Einfluss von kohlensäurehaltigem Wasser in die leichter löslichen Bicarbonate übergeführt und so lange in Lösung gehalten, als Kohlensäure in Ueberschuss vorhanden ist.

Die Löslichkeit wird noch erhöht durch andere in der Lösung befindliche Substanzen, z. B. die von Calciumcarbonat durch Natrium- und Magnesiumsulfat, die von Magnesiumcarbonat durch Chlornatrium (vergl. oben S. 94); bei Gegenwart von Chlornatrium und Chlormagnesium sollen 10000 Theile kohlen-

säurehaltigen Wassers sogar 419 Theile Magnesiumcarbonat lösen können. Weiterhin wird die Löslichkeit der meisten Mineralien und ganz besonders die der Carbonate durch Druck erhöht (S. 90).

Sobald die Faktoren, welche die Löslichkeit einer Verbindung erhöhen, in geringerem Grade wirksam werden, als sie es waren, wird die Löslichkeit vermindert und es kann zur Substanzausscheidung kommen. Dies tritt aber ein, wenn die Lösungsgenossen durch Bestandtheile einer andern Lösung gefällt werden — Beispiele dafür werden wir in dem nächsten Abschnitt kennen lernen — oder wenn das Wasser aus der Tiefe an die Erdoberfläche tritt. Kommt es auf seinem Wege in Höhlen, so verliert es hier einen grossen Theil seiner Kohlensäure, und gelangt es an die Oberfläche, so entweicht ein noch grösserer Theil der Kohlensäure in die Luft, und die Stoffe, die durch die Kohlensäure und den höheren Druck in der Tiefe in Lösung gehalten waren, kommen zur Ausscheidung. In Höhlen, rings um die Quellen, auf dem Boden der Bäche und Flüsse finden wir daher hauptsächlich die Verbindungen, welche durch die Kohlensäure im Wasser gelöst waren. Am häufigsten von allen diesen Verbindungen ist Calciumcarbonat als Kalkspath und Aragonit; ausserdem scheidet sich bei niederer Temperatur ein wasserhaltiges Carbonat, $CaCO_3 . 5 H_2O$, aus, das in Form sechsseitiger Säulen in Pumpenröhren und in Teichen an Conferven gefunden ist; schon bei 19° verliert es sein Wasser, ist also viel weniger beständig als die wasserhaltigen Magnesiumcarbonate.

Carbonate. Kalkspath bildet in den Höhlen die bizarren Formen des Tropfsteins, die Stalaktiten an der Decke und die Stalagmiten am Boden, beide durch tropfendes Wasser gebildet, das in Berührung mit der Luft seine Kohlensäure verloren hat. Fallen die Tropfen auf lose Sandkörner oder grössere Gesteinsbrocken, so entstehen die wegen ihrer kugeligen Form Bergeier genannten Gebilde, indem das Sandkorn durch die fallenden Tropfen in drehende Bewegung gesetzt und ringsum von Kalk umhüllt wird. Wenn schliesslich die Grösse eine weitere Bewegung hindert, so backen die Kugeln mit den andern zusammen und bilden die sogenannten Sinternester, deren Entstehung man in vielen Bergwerken verfolgen kann und die als echte Oolithe auf die Bildungsweise der Oolithe ein Licht werfen, nur wurden diese meist nicht aus fallendem Wasser, sondern allgemein aus bewegtem Wasser, wie aus emporsprudelnden Quellen abgesetzt[1], wie dies bei dem aus Aragonit bestehenden Erbsenstein von Karlsbad der Fall war, der sich jetzt übrigens nicht

[1] Ausgedehnte und mächtige Lager von recentem Kalkoolith finden sich auf der Rhede von Sues. Die 0·3 mm grossen Oolithkörner umschliessen einen kleinen Kern von Quarz, Feldspath, Granat, Kieselnadeln u. s. w. und sind vielleicht durch Vermittlung von Bakterien oder andern Organismen abgeschieden. Genaueres darüber ist nicht bekannt (vergl. J. Walther, Lithogenesis der Gegenwart, S. 849).

mehr bildet. In Bächen und Flüssen scheidet das kalkhaltige Wasser seinen Kalk als compacten Kalksinter ab, der den Kies am Boden verkittet und ihn oft mit dicken Schichten überkrustet. An sich farblos, sind diese Absätze durch geringe Beimengungen fremder Salze oft lebhaft und schön gefärbt, so rosa bis violett durch Kobalt-, grün durch Nickelsalz, braun durch Eisen-, schwarz durch Manganhydroxyd. Vielfach wird, wie wir später noch sehen werden, die Abscheidung des Calciumcarbonats aus süssem Wasser durch Pflanzen, besonders Chara- und Hypnumarten vermittelt oder vermehrt, indem diese durch ihre Lebensthätigkeit dem Wasser viel Kohlensäure entziehen und hierdurch die Abscheidung des Calciumcarbonats veranlassen.

Aragonit wird in grossen Massen von den Karlsbader Quellen abgesetzt und bildet die mächtigen Lager des faserigen Sprudelsteins und des oolithischen Erbsensteins; beide bestehen indess nicht aus reinem kohlensauren Kalk, sondern enthalten noch allerhand andere Stoffe; so enthält z. B. ein verhältnissmässig reiner Sprudelstein 96·47 % Kalkcarbonat, 0·30 % Strontiumcarbonat, 0·43 % Eisenoxyd, 0·10 % Thonerdephosphat, 0·06 % Kalkphosphat, 0·99 % Fluorcalcium und 1·59 % Wasser[1]. Der grösste Theil des kohlensauren Kalkes wird von den Thermen ausgeschieden, weil die Kohlensäure in Folge des gegen die Tiefe geringer gewordenen Drucks und in Folge der lebhaften Bewegung des Wassers entweicht, ein Theil auch dadurch, dass dem Wasser durch lebende Algen Kohlensäure entzogen wird. In den Eisensteinlagerstätten in Steiermark und Hüttenberg in Kärnthen hat sich Aragonit in den ästigen Gestalten der sogenannten Eisenblüthe abgeschieden, an andern Orten als Tropfstein wie Kalkspath. Unter welchen Bedingungen der kohlensaure Kalk sich als Kalkspath oder Aragonit abscheidet, haben wir an anderer Stelle (S. 156) gesehen.

In ähnlicher Weise wie Kalkspath und Aragonit können aus wässeriger Lösung durch Entweichen von Kohlensäure Zinkspath, Zinkblüthe, Weissbleierz, Witherit, Strontianit und andere Carbonate sich bilden. Die Bestandtheile dieser Mineralien stammen entweder aus dem Nebengestein, in dem sie sich oft nur in geringer Menge finden (wie Zink- und Strontiumcarbonat in Muschelkalk), oder sie sind selbst erst durch Verwitterung aus einem andern Mineral entstanden (wie Zinkcarbonat aus Zinkblende, Bleicarbonat aus Bleiglanz) und dadurch zur Abscheidung gekommen, dass die lösende Kohlensäure dem Lösungsmittel auf irgend eine Weise entzogen wurde.

Schon Zinkcarbonat scheidet sich bisweilen, wenn es auf diese Weise entsteht, als basisches Salz ab in der Form der sinter- oder tropfsteinartigen Zinkblüthe $ZnCO_3 . 2Zn(OH)_2$, dasselbe scheint in noch höherem Grade für

[1] J. Roth, Chem. Geologie I, 579.

Magnesiumcarbonat zu gelten. Wenn man eine Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser verdunsten lässt, so scheidet sich wasserhaltiges Carbonat aus von derselben Zusammensetzung, wie das unter dem Namen Nesquehonit $MgCO_3.3H_2O$ bekannte Mineral, das als Tropfstein gefunden ist und wahrscheinlich aus einer noch wasserreicheren Verbindung, dem Lansfordit, $3MgCO_3.Mg(OH)_2.21H_2O$, hervorgegangen ist[1]. Vielleicht ist auch ein Theil des natürlichen Magnesit, die weissen rissigen Knollen, auf ähnliche Weise aus einer wasserhaltigen Verbindung entstanden; ihr geringer Wassergehalt würde damit in Uebereinstimmung stehen. Ueberhaupt hat Magnesiumcarbonat so grosse Neigung in wasserhaltigen oder auch basischen Verbindungen (z. B. Hydromagnesit $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$) sich abzuscheiden, die alle bei Verwitterung von Magnesiasilicaten entstehen, dass man reinen wasserfreien Magnesit als direkten Quellabsatz nicht kennt, ebensowenig Dolomit.

Eisen- und Manganerze. Andere in kohlensäurehaltigem Wasser gelöste Carbonate, die ein leicht oxydirbares Metall, wie Eisen oder Mangan, enthalten, scheiden sich nur bei vollständigem Luftabschluss, oder wenn die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs durch reducirende Substanzen verhindert wird, als Carbonate aus. So kann sich z. B. Spatheisenstein da bilden, wo eisenhaltige Säuerlinge in schlammigem Boden zu Tage treten. Der thonige Sphärosiderit, Thoneisenstein und Kohleneisenstein sind als derartige Niederschläge zu betrachten. Bei Luftzutritt aber zerfallen die Carbonate und wasserhaltige Oxyde werden ausgeschieden. Die in dem Gebiet des Laacher Sees, im Brohlthal und im Kessel von Wehr hervortretenden eisenhaltigen Quellen setzen einige Fuss unter der Erdoberfläche Eisenoxydulcarbonat zum Theil erdig, zum Theil in Form von Sphärosiderit ausgebildet ab, in der Nähe der Oberfläche aber wird das Eisensalz oxydirt und grosse Mengen von Eisenocker werden abgeschieden. Dasselbe ist bei allen andern eisenhaltigen Quellen der Fall; die Oxydation und hiermit die Bildung des Eisenockers erfolgt so schnell, dass die grösste Menge des Ockers in nächster Nähe der Quelle ausfällt und nur wenig im weiteren Lauf des Wassers, eventuell mit Kalkcarbonat gemischt, abgesetzt wird; entfernter von der Quelle können anfangs eisenreiche Wässer fast eisenfreien Kalk liefern. Die bei der Oxydation frei gewordene Kohlensäure hielt den kohlensauren Kalk länger in Lösung und erst in dem Maasse, wie sie im weiteren Laufe entweichen konnte, kam es zur Abscheidung von Calciumcarbonat. Ganz in derselben Weise verhalten sich manganreiche Quellen; nur bei Luftabschluss können sie das Carbonat absetzen, bei Luftzutritt bildet sich schwarzes Manganoxydhydrat, meist vermischt mit Eisenocker, Kieselsäure, Apatit und andern; jedoch erfolgt die Oxydation des Mangancarbonats nicht so schnell als

---

[1] Vergl. F. A. Genth und S. L. Penfield, Z. Kr. **14**, 255 und **17**, 561.

die des Eisencarbonats. Es ist wohl kaum einem Zweifel unterworfen, dass ein grosser Theil des Eisenspaths, des thonigen Sphärosiderits und des Manganspaths aus Lösungen durch Entweichen der überschüssigen Kohlensäure abgesetzt ist; durch Oxydation sind daraus Lager [1] von Rotheisenstein, wasserhaltigen Eisen- und Manganoxyden entstanden; die Pseudomorphosen dieser oxydischen Erze nach jenen Carbonaten liefern uns dafür einen Beweis. Die Carbonatlösungen selbst sind durch Verwitterung eisenhaltiger Mineralien entstanden.

Gyps, der ursprünglich als feinkörniges Aggregat aus dem Meerwasser abgesetzt ist, wird von Wasser verhältnissmässig sehr leicht gelöst, besonders wenn dieses Chlornatrium enthält. In Höhlen und Klüften des Gypsgebirges oder der Steinsalzlager verdunstet ein Theil des Wassers oder wird zur Lösung noch leichter löslicher Salze benutzt und der Gyps scheidet sich in schönen Krystallen aus. So sind die oft grossen Gypskrystalle entstanden, die die Wände der Gypshöhlen bekleiden, oder das Steinsalz überkrusten, oder sich gar auf Grubenholz ansiedeln. Auch viele andere Sulfate, wie Eisenvitriol, Kupfer- und Zinkvitriol, Bittersalz, Alaun, manche Phosphate und Arseniate u. s. w. sind aus ihren Lösungen durch Verdunsten des Wassers zur Abscheidung gekommen.

Auch die als Bodenausblühungen beobachteten Salze wie Soda, Glaubersalz und Kalisalpeter sind auf diese Weise ausgeschieden worden, nachdem sie sich durch den einen oder andern Process im Boden gebildet haben, Glaubersalz etwa aus den Verwitterungsprodukten von Schwefelkies (H_2SO_4) und Bestandtheilen des Thons, Salpeter (Kehrsalpeter), KNO_3, aus verwesenden, stickstoffhaltigen Substanzen (Jauche, Excrementen) und dem Kali des Bodens u. s. w.

Kieselsinter, Quarz und Gold. Bei vielen heissen Quellen erfolgt der Absatz der gelösten Substanz in gleicher Weise durch Abkühlung und Druckverminderung, wie durch Verdunstung des Lösungsmittels, oft wird er ausserdem noch vermehrt durch die Lebensthätigkeit niederer Pflanzen. Als besonders bemerkenswerther Absatz heisser Quellen ist ausser den schon aufgeführten Carbonaten und dem Eisenocker Kieselsinter zu nennen, der stellenweis in grossen Mengen von den Geysiren abgesetzt wird, und zwar zum grossen Theil durch lebende Algen (vergl. S. 383). Der eigentliche Kieselsinter ist immer wasserhaltige Kieselsäure, also Opalmasse, nur selten hat man Quarz darin gefunden, z. B. im Sinter von Furnas auf den Azoren und in den Absätzen der Therme von Mauhourat bei Cauterets [2]. Als seltene aber interessante

---

[1] J. H. L. Vogt, Ueber die Sedimentation der Eisenerzlager und der Eisenglimmerschiefer. Salten og Ranen 1891. S. 214—224. Referat in Zeitschr. f. prakt. Geologie 1894. S. 30. Vergl. auch das Referat ebenda 1895. S. 38.
[2] Nach Beaugey, C. r. **110**, 300.

Mineralbildungen hat man auf und im Kieselsinter der Geysire des Yellowstone Nationalparks Auripigment, Realgar und Skorodit[1] gefunden, deren Arsengehalt aus dem Wasser der Geysire stammt.

Die Sinter der Steamboat Springs in Nevada enthalten auf Spalten Erzablagerungen mit etwas Gold; und Kieselsinter aus der Mount Morgan-Grube in Queensland, Australien, enthält goldhaltigen Eisenglanz[2]. Nach Versuchen von G. Bischof[3] ist kieselsaures Gold in geringer Menge in Wasser löslich und es ist möglich, dass sich in der Tiefe durch die Einwirkung von wässerigen Lösungen auf Silicate oder Sulfide jene Verbindung neben freier Kieselsäure bilden kann. Beim Aufsteigen in Spalten vermindert sich mit dem Druck und der Temperatur die Löslichkeit, die Kieselsäure scheidet sich als Quarz aus, das kieselsaure Gold wird reducirt und metallisches Gold gebildet. Vielleicht sind auf diese Weise die goldführenden Quarzgänge entstanden.

Schwefel. Da wo Schwefelquellen, die Schwefel als Schwefelwasserstoff oder in Schwefelalkalien enthalten, zu Tage treten, wird Schwefel abgesetzt, aber weniger durch Verdunstung oder Abkühlung des Lösungsmittels als durch Zersetzung der Schwefelverbindungen durch den Sauerstoff der Luft (S. 366), oder durch die Lebensthätigkeit von Organismen (S. 384).

Zinnober und Quecksilber. In Nevada haben nach W. P. Blake[4] Geysire Lager von Kieselsinter gebildet, die Zinnober enthalten, und G. Rolland[5], der die ausgedehnten Quecksilberlagerstätten Californiens sehr eingehend untersucht hat, hat gefunden, dass, wie in Nevada, so auch in Californien Geysire und Thermalquellen existiren, welche poröse, zum Theil krystallinische Kieselsäure mit einem Gehalt an Schwefel und Zinnober absetzen, und glaubt annehmen zu dürfen, dass diese Quecksilberausströmungen längs des Küstengebietes mit dem wahrscheinlich zwischen der Eocän- und Miocänzeit erfolgten Ausbruch von Eruptivgesteinen begonnen und bis zur Jetztzeit fortgedauert haben und so im Laufe der Zeit die Gesteine mit Quecksilber und Zinnober imprägnirt und die reichen Quecksilbererzlagerstätten Californiens geschaffen haben. Noch jetzt werden hier und da auf den Quecksilbererzlagerstätten Ausströmungen von Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen, sowie warme Mineralquellen, Solfataren und Exhalationen von Borsäure angetroffen. Begleitet werden die Quecksilbererze (Quecksilber, Zinnober, Metacinnabarit und Selenquecksilber) von Chalcedon, Opal, Eisenkies und andern Schwefelverbindungen, Schwefel, Erdöl und bituminösen Substanzen. Auch die Kieselsinter der isländischen Geysire enthalten etwas Quecksilber, wie Des Cloizeaux schon lange gefunden

[1] A. Hague, Z. Kr. **15,** 119. Referat.
[2] Nach W. H. Weed, N. Jb. 1894, I. S. 14. Referat.
[3] Chemische Geologie **3,** 843.
[4] Bull. min. **1,** 83. 1878.
[5] Ann. des mines [7] **14,** 384—432. 1878. Z. Kr. **15,** 119. Referat.

hatte; und in der Nachbarschaft von neuseeländischen, Kieselsinter absetzenden Geysirn treten viele Schwefel absetzende Schwefelquellen auf. Auch der Zinnober und das Quecksilber in den reichen Lagern von Idria sind nach A. Schrauf[1] von heissen Quellen aus der Tiefe mit in die Höhe gebracht und hier infolge der Abkühlung und Druckverminderung abgeschieden.

Die Löslichkeit der in diesen Quecksilberlagerstätten auftretenden Erze soll nach Untersuchungen von G. F. Becker[2] im wesentlichen auf der Bildung von löslichen Doppelsalzen, namentlich mit Na_2S beruhen, die auch in Gegenwart von Natriumcarbonat, -borat und -chlorid, die in jenen heissen Quellen vorhanden sind, in gewissem Grade löslich bleiben, während durch Abkühlung, Auftreten freier Säure u. s. w. eine Fällung von HgS eintritt.

In den Absätzen anderer Thermen finden sich geringe Mengen von Baryt, Cölestin, Gyps, Flussspath, Eisen- und Thonerdephosphat und Spuren von Kupfer, Blei, Kobalt, Zink, Antimon, Nickel, Zinn und andern Elementen[3].

In dem Kieselsinter der Therme von Azer-Panas hat St. Meunier das Zinn zum ersten Mal als SnO_2 erkannt[4].

3. Absatz aus wässerigen Lösungen durch chemische Reaktionen.

Die Lösungen, von deren verschiedenartiger Zusammensetzung die oben angeführten Beispiele eine Vorstellung geben, circuliren im Innern der Erde in den zahllosen Spalten und Hohlräumen, die hier überall vorhanden sind, und stehen durch die feinen Haarspalten der Gesteine mit einander in Verbindung, so dass, selbst wenn sie stagniren, doch ein Austausch der Bestandtheile durch Diffusion stattfinden kann, sobald nur an irgend einer Stelle das Gleichgewicht gestört wird. Der Ort, an dem diese Vorgänge sich abspielen, bringt es mit sich, dass Temperatur und Druck höher ist, als an der Oberfläche der Erde. Enthalten nun die Lösungen Bestandtheile, die bei ihrer Vereinigung zu schwer löslichen Verbindungen zusammentreten, so wird da, wo solche Lösungen zusammentreffen, Substanz ausgefällt. Dieser Vorgang ist durch die Versuche von Macé, Drevermann, Frémy, Sénarmont und andere möglichst nachgeahmt und wir wissen hierdurch, dass die Verbindungen um so grössere Krystalle bilden, je verdünnter die Lösungen sind und je langsamer ihre Vereinigung stattfindet, und dass die Krystallisationsfähigkeit durch höhere Temperatur erheblich gesteigert werden kann.

Diese Bedingungen sind nun in der Natur erfüllt, die Lösungen sind im allgemeinen stark verdünnt, und die Diffusion können wir uns nicht gut anders

[1] Jahrb. der k. k. geol. Reichsanst. **41,** 384. 1891.
[2] Am. Journ. of Science **33,** 199. 1887. Ref. Z. Kr. **18,** 540.
[3] Vergl. oben S. 324.
[4] C. r. **110,** 1083—1085.

als eine sehr langsame vorstellen; die Temperatur aber nimmt mit der Tiefe stetig zu und bei dem gleichfalls mit der Tiefe wachsenden Druck kann die Temperatur der Lösungen natürlich weit über den für einfachen Atmosphärendruck etwa bekannten Siedepunkt steigen. Da nun in der Natur noch ein anderes Moment mit in Betracht kommt, das uns im Laboratorium nicht zur Verfügung steht, nämlich die ungemessene Zeit, so dürfen wir uns nicht wundern, dass sogar von den am schwersten löslichen Mineralien, wie Schwerspath und Bleiglanz, grosse Krystalle sich gebildet haben.

Da diese Processe im Innern der Erde sich abspielen, so können wir ihren Verlauf nur selten verfolgen, wir können nur selten angeben, welche Stoffe in den Lösungen, aus denen die Mineralien sich gebildet haben, enthalten waren, oder woher die Bestandtheile stammen, aus deren Vereinigung jene Mineralien hervorgegangen sind. Nur in einzelnen Fällen können wir hierüber bestimmtere Angaben machen, wenn nämlich das Mineral mit seiner Umgebung in genetischer Beziehung steht, wie es z. B. bei den in den Blasenräumen von Eruptivgesteinen auftretenden Zeolithen, bei elektrolytischen Ausscheidungen auf Erzen oder manchen Pseudomorphosen, überhaupt bei den Mineralien der Fall ist, die durch Verwitterung von andern benachbarten entstanden sind. Ebenso wie bei der Nachbildung der Mineralien, können wir auch hier unterscheiden:

1) Mineralbildung durch Fällung beim Zusammentreffen verschiedenartiger Lösungen.

2) Mineralbildung durch Einwirkung einer Lösung auf andere Mineralien.

3) Mineralbildung unter Mitwirkung von elektrischen Strömen.

Mineralbildung durch Fällung.

Mineralbildung durch Fällung. Ein sehr lehrreiches Beispiel für Mineralbildung durch Fällung beim Zusammentreffen verschiedenartiger Lösungen ist die Bildung von Schwerspath in der Grube „Güte des Herrn“ zu Lautenthal im Harz, die von G. Lattermann[1] genauer verfolgt worden ist. In der Grube entspringt eine Soolquelle, die durch ihren grossen Gehalt an Baryum und Strontium ganz einzig dasteht; ein Liter Wasser enthält nämlich:

0·314 g Chlorbaryum, 0·854 g Chlorstrontium, 10·509 g Chlorcalcium,
3.219 g Chlormagnesium, 67.655 g Chlornatrium, 0·359 g Chlorkalium.

Die Grubenwasser, die mit der Soolquelle auf ihrem Wege zum Schacht zusammentreten, sind alle mehr oder weniger schwache Soolen, nur enthalten sie neben den Chloriden auch Sulfate gelöst, während jene sich ausschliesslich aus Chloriden zusammensetzt. Eins dieser Grubenwasser enthielt z. B. in einem Liter:

[1] Jahrbuch der Kgl. Preuss. geolog. Landesanstalt und Bergakademie für 1888. S. 259—283.

0·738 g schwefelsaure Magnesia, 0·029 g schwefelsaures Zink,
0·748 g Chlormagnesium, 3·905 g Chlorcalcium, 8·934 g Chlornatrium.

In der Zusammensetzung der Soole und der sich mit ihr vereinigenden Grubenwasser sind somit die Bedingungen für das Zustandekommen fester Niederschläge gegeben. Die Soole enthält die löslichen Chloride von Baryum und Strontium und die Grubenwasser Sulfate. Durch die Reaktion beider auf einander bilden sich die schwer löslichen Sulfate der beiden alkalischen Erden, als mürbe, aus mikroskopischen Kryställchen bestehende Stalaktiten mit 84·8 % $BaSO_4$ und 12 % $SrSO_4$, aus ebensolchen Kryställchen bestehender Schlamm mit 82.3 $BaSO_4$ und 13·4 $SrSO_4$, und hornsteinartige dichte Absätze in den Röhren. Die geringe Grösse der Kryställchen erklärt sich leicht aus der starken Concentration der Lösungen und ihrer schnellen Vereinigung.

Ein ähnliches Vorkommniss hat J. Clowes[1] aus Kohlengruben in der Nähe von Newcastle beschrieben, deren Wasser Chlorbaryum enthält, aus dem wahrscheinlich durch Eisenvitriol Schwerspath gefällt wird, der als feiner Niederschlag in den Gruben angetroffen wird. Grössere Schwerspathkrystalle, die sicher auf ähnliche Weise entstanden sind, hat F. Becke[2] aus den Quellbildungen der Teplitzer Thermen beschrieben. Der Gehalt der Thermen an Baryum ist so gering, dass er analytisch nicht nachgewiesen werden konnte; dementsprechend — es klingt beinahe paradox — erreichen die Krystalle die beträchtliche Grösse von 5 cm.

Die Fällung des Schwerspaths aus Lösungen kann auch noch auf andere Weise stattfinden. Eine Lösung von Chlormagnesium vermag nach Fresenius beträchtliche Mengen von Baryumsulfat aufzunehmen und es kann aus ihr Schwerspath abgeschieden werden, sobald das Gleichgewicht eine Störung erfährt, wenn z. B. Lösungen hinzutreten, die reicher an schwefelsauren Salzen sind, oder wenn die Magnesia zum grösseren Theil gegen Alkalien aus den benachbarten Gesteinen ausgetauscht wird[3].

In letzterem Fall wird auf besondere Art der Lösung das Lösungsmittel entzogen und hierdurch Mineralbildung herbeigeführt. Aehnliches wird immer dann eintreten, wenn eine Verbindung einer andern ihre Löslichkeit verdankt und diese der Lösung entzogen wird. So kann Kohlensäure, die etwa Carbonate in Lösung hält, im Innern der Erde, wo eine Verdunstung nicht möglich ist, durch Zutritt einer andern Lösung gebunden werden, so dass das Carbonat zur Ausscheidung gelangt. Wenn z. B. eine Lösung von kohlensaurem Eisenoxydul mit einer solchen von kieselsauren Alkalien, die bei der

[1] Proc. Roy. Soc. **40**, 363. 1889. Ref. in Z. Kr. **19**, 483.
[2] T. M. M. **5**, 82. 1883.
[3] Vergl. J. Lemberg, Z. g. G. **28**, 534. 1876.

Verwitterung des Nebengesteins entstanden und in Lösung gegangen sind, zusammentrifft, so wird diese ihr die überschüssige Kohlensäure entziehen, wodurch Kieselsäure frei und das Eisencarbonat unlöslich wird; es bildet sich Eisenspath, der, wenn auch die freie Kieselsäure krystallisirt, von Quarz begleitet ist. Beide kommen in der Natur häufig zusammen vor. Wie Eisenspath, kann auf dieselbe Weise Kalkspath oder irgend ein anderes Carbonat entstehen, das je nach seiner Löslichkeit auskrystallisirt oder in Lösung fortgeführt wird, während sich die Kieselsäure als Opal, Chalcedon oder Quarz ausscheidet. In gleicher Weise werden durch freie Kohlensäure kieselsaure Alkalien unter Abscheidung von Kieselsäure und Bildung von kohlensauren Alkalien zersetzt, die mit der Lösung fortgeführt werden.

Die Entstehung von zusammenvorkommendem Quarz, Schwerspath, Eisenspath und Brauneisenstein hat A. Brunlechner zu erklären versucht[1]. Kohlensäure löst aus den Silicaten des Nebengesteins Baryumsilicat, das durch die Kohlensäure weiter in Baryumbicarbonat und Kieselsäure zerlegt wird, die als Quarz krystallisiren kann. Eisenoxydulsulfat und Calciumsulfat — durch Verwitterung von Eisenkies entstanden — wahrscheinlich auch Natrium- und Kaliumsulfat, wirken auf diese Barytlösungen fällend. Es entsteht gleichzeitig Schwerspath, Eisenspath, oder in der Nähe der Oberfläche Brauneisenstein, und Kalkspath.

Da aus alkalischen Quecksilbersulfidlösungen durch grössere Mengen Wasser gleichzeitig HgS und Hg gefällt wird, so ist wohl mit Schrauf[2] anzunehmen, dass sich auch in der Natur auf ähnliche Weise gleichzeitig Zinnober und Quecksilber bildete. Aehnliche verhältnissmässig einfache Beispiele liessen sich noch mehr anführen.

Mineralgänge. Die Mineralien, die durch Fällung entstehen, finden sich naturgemäss da, wo verschiedenartige Lösungen am leichtesten zusammentreten können, dies ist in den Klüften und Spalten, und zwar nicht in solchen, in denen das Wasser in fortwährender starker Strömung nach aufwärts getrieben wird, nicht in dem Canal von Quellen und Thermen, sondern in solchen Spalten, in denen es fast stagnirt und durch Diffusion oder kaum bemerkbare Strömung aus der Umgebung Stoffe zugeführt bekommt. Dies sind nach unserer Vorstellung die besten Bedingungen für die Krystallisation der schwer löslichen Verbindungen, die wir auf solchen Spalten finden und die durch Ausfüllung der Spalten die Mineralgänge bilden. Charakteristisch für die Mineralgänge ist die symmetrische Anordnung der Mineralien, die Häufigkeit von Krystalldrusen und das Fehlen von Schichtung, während für die Mineralien in den

[1] T. M. M. **12,** 62. 1891.
[2] Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt **41,** 382. 1891.

Sedimentgesteinen ihre Niveaubeständigkeit, derbe Beschaffenheit und Schichtung charakteristisch ist.

Die häufigsten Mineralien der Mineralgänge sind Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Flussspath und die Erze; Silicate (Zeolithe) dagegen sind seltener; die Zusammensetzung dieser Mineralien, die Art ihres Zusammenvorkommens, die Abwesenheit jeglicher Gluthspuren lassen keinen Zweifel daran aufkommen, dass sie aus wässeriger Lösung abgesetzt sind. Aus dem Umstand, dass die Mineralgänge in grosse Tiefe hinabsetzen, schliessen wir, dass bei ihrer Entstehung höhere Temperatur und stärkerer Druck geherrscht haben kann. Die oben mitgetheilten Versuche von Sénarmont, Dölter, Weinschenk und andern beweisen uns, dass unter diesen Bedingungen Mineralien, wie sie in den Mineralgängen auftreten, sich bilden können. Aus dem weiteren Umstand, dass die an Erz besonders reichen Mineralgänge, die Erzgänge, in der Nähe von Eruptivgesteinen oder krystallinischen Schiefern auftreten, schliessen wir, dass sie mit diesen in genetischem Zusammenhang stehen, d. h. dass die Herkunft ihres Materials mit dem Auftreten dieser Gesteine in irgend einer Beziehung steht. Ueber die Art dieser Beziehung, über die Herkunft des Materials der Mineralgänge gehen die Ansichten weit auseinander; die eine Ansicht, vor vielen Jahren schon von Forchhammer[1] klar ausgesprochen, in neuerer Zeit hauptsächlich vertreten durch F. Sandberger, geht dahin, dass das Material der Mineralgänge aus den Silicaten der benachbarten krystallinischen Schiefer und Eruptivgesteine stamme, aus ihnen ausgelaugt und durch allmähliche Diffusion durch Lateralsecretion in die Spalten gelangt sei; die andere Ansicht, hauptsächlich vertreten durch A. Stelzner, sucht den wichtigsten Heerd des metallischen Ausfüllungsmaterials in der Tiefe, aus der es durch Ascension in die Spalten gelange, ohne in Abrede zu stellen, dass die Ausfüllung gewisser Gangspalten durch Lateralsecretion erfolgt sei.

Mineralbildung durch Lateralsecretion findet unzweifelhaft in grossem Maassstabe statt; das Auftreten von Kalkspath in Kalkstein, der Gypskrystalle in den Höhlen des Gypsgebirges, von Quarz auf Gängen in kieselsäurereichen, von Serpentin in magnesiareichen Gesteinen, von Brauneisenstein in eisenschüssigem Sandstein, von Zeolithen in Eruptivgesteinen, alles dies sind Beispiele dafür. Die Beziehungen sind hier klar, denn das Material in den Gängen kann ohne Schwierigkeit in dem des Nebengesteins wieder erkannt und seine Abstammung daraus nachgewiesen werden. Nun kann es aber vorkommen, dass das Nebengestein manche Elemente in so geringer Menge enthält, dass sie bei der Analyse leicht übersehen werden können, die aber, ausgelaugt und in den Spalten angesammelt, doch schliesslich einen ganz erheblichen Bestand-

---

[1] P. A. **95**, 60. 1855.

theil der Mineralgänge bilden können. Dies ist es, was Sandberger[1] durch sorgfältigste Untersuchung der Mineralien des Nebengesteins für viele Fälle glaubt nachgewiesen zu haben; durch Analyse von grösseren Mengen des Nebengesteins und seiner Mineralien hat er gefunden, dass Spuren von den Bestandtheilen der Mineralien in den Gängen (Ba, Fl, Cu, Pb, Ni, Co, Bi, As, Sb, Sn, Ag u. s. w.) in den Mineralien des Nebengesteins (in Feldspath, Glimmer, Hornblende, Augit, Olivin u. s. w.) enthalten sind und hat hieraus geschlossen, dass das Material der Gänge aus dem Nebengestein stamme. Durch Zersetzung der Silicate sollen jene spurenweis vorhandenen Metalle aus den kieselsauren Verbindungen ausgeschieden, nach den Gangspalten hin gewandert und hier in neuen Verbindungen mit Schwefel oder Schwefelsäure, Arsen und Antimon wieder fixirt worden sein; die Sulfide seien durch organische Substanz aus Sulfaten reducirt, oder durch andere lösliche, auf diese Weise entstandene Sulfide aus ihren Lösungen gefällt. So konnte Sandberger nachweisen, dass das Baryum in Schwerspathgängen des Schwarzwaldes, die hier in Granit, Porphyr und Gneiss aufsetzen, aus dem Feldspath dieser Gesteine stammt; da wo der Feldspath am reichsten an Baryum ist, treten die meisten und mächtigsten Schwerspathgänge auf, da, wo der Feldspath arm an Baryum ist, ist die Zahl und Mächtigkeit der Schwerspathgänge gering. Bei Dillenburg in Nassau sind die Nickelerzgänge (Nickelkies) immer an den olivinreichen Palaeopikrit gebunden. Durch den Nachweis von Nickel im Olivin des Gesteins ist die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass das Nickel in den Gängen, ebenso wie der Serpentin, aus dem Olivin des Gesteins stammt. In gleicher Weise sind die Nickelsilicate Garnierit, Gymnit und das kobalthaltige Silicat Asbolit unzweifelhaft durch Lateralsecretion aus dem umgebenden, jetzt in serpentinisirtem Zustande sich befindenden Gesteine hervorgegangen und in solcher Menge ausgeschieden, dass sie jetzt abbauwürdige, ja die reichsten Nickelerzlagerstätten bilden. An andern Orten sind die gangförmig auftretenden Manganerze (Manganit, Psilomelan, Pyrolusit und andere) an Porphyr, Melaphyr oder andere Eruptivgesteine gebunden. Da deren Mineralien (Augit, Hornblende, Biotit) Mangansilicat in geringer Menge beigemischt enthalten, nimmt Sandberger mit Recht an, dass das Mangan jener Erze aus den Silicaten des Nebengesteins stammt und bei der Verwitterung in Form jener Erze daraus abgeschieden wird, gerade so wie Brauneisenstein und andere Eisenerze bei der Verwitterung von Eisensilicaten. Die Jahre lang fortgesetzten Unter-

[1] F. von Sandberger, Ueber die Bildung von Erzgängen mittelst Auslaugung des Nebengesteins. Z. g. G. **32,** 350. 1880. Untersuchungen über Erzgänge. Erstes Heft 1882. Ueber die von der k. k. österr. Regierung veranlassten Untersuchungen an den Erzgängen von Pribram in Böhmen. Sitzungsber. der Würzburger phys.-med. Gesellsch. 1886 u. s. w. Weitere Literaturangaben finden sich in der unten citirten Schrift von Stelzner.

suchungen haben Sandberger bald zu einer Verallgemeinerung seiner Theorie geführt, wonach die Erzgänge überhaupt durch Lateralsecretion entstanden sein sollen.

Mineralbildung durch Ascension. Gegen diese Verallgemeinerung und speciell gegen die Anwendung dieser Theorie auf die Pribramer Erzgänge hat A. W. Stelzner[1] mit allem Nachdruck Einsprache erhoben, indem er überzeugend nachweist, dass die Voraussetzungen, von denen Sandberger bei seinen analytischen Untersuchungen ausging, nicht erfüllt, und daher die Schlüsse, die sich darauf gründen, hinfällig sind. Sandberger hat nämlich zwei Methoden eingeschlagen, um das Metall in den Silicaten nachzuweisen. Bei der ersten sollten die schon vorhandenen Schwefelverbindungen durch Digeriren des Mineralpulvers mit Säuren zersetzt und in dem so gereinigten Silicat das Metall nachgewiesen werden, bei der andern sollte das Silicat direkt durch Flusssäure zersetzt und in der Lösung das Metall nachgewiesen werden, wobei als selbstverständlich vorausgesetzt wurde, dass die Schwefelverbindungen durch Flusssäure nicht angegriffen würden. Demgegenüber konnte Stelzner durch Versuche feststellen und feststellen lassen, dass beide Methoden unzuverlässig sind, indem bei der ersten nicht alle Schwefelverbindungen zersetzt und daher nicht vollständig entfernt werden können, bei der andern aber auch die Schwefelverbindungen angegriffen werden, so dass in allen Fällen Bestandtheile der Schwefelverbindungen in die als rein, d. h. als nur von dem Silicat stammend angenommene Lösung übergehen mussten. In Anbetracht dieser Thatsachen könnte sich die Uebereinstimmung zwischen der Metallführung der Pribramer Gänge und ihrer Nebengesteine ebenso gut wie durch eine Auswanderung der Metalle aus dem Nebengestein nach den Gangspalten, durch eine Einwanderung der Metalle von den Gangspalten aus in das Nebengestein erklären lassen und das Ausfüllungsmaterial der Gangspalten braucht nicht aus dem Nebengestein zu stammen, sondern könnte ebenso gut aus unbekannter Tiefe im Wasser gelöst heraufgebracht sein. In Gegensatz zu Sandberger schliesst sich daher Stelzner der Ansicht von Cotta an, nach der nicht nur die verschiedenen Erzgänge, sondern auch die verschiedenen Mineralien eines und desselben Erzganges Produkte sehr verschiedener (infiltrativer und secernirender) Thätigkeit sein können, eine Ansicht, die unter andern auch von A. von Groddeck[2] getheilt wird, und die unter allen Umständen als die am wenigsten einseitige die wahrscheinlichste ist.

---

[1] Die über die Bildung von Erzgängen aufgestellten Theorien. Z. g. G. **31**, 644. 1879. Die Lateralsecretions-Theorie und ihre Bedeutung für das Pribramer Ganggebiet. Berg- u. Hüttenmänn. Jahrb. der k. k. Bergakademien zu Leoben und Pribram u. s. w. 37. Bd. 1889. Hierin weitere Literaturangaben.

[2] A. von Groddeck, Die Lehre von den Lagerstätten der Erze. S. 331. 1879.

Die Nebengesteine der Gangspalten werden durch Wasser ausgelaugt, das mit den gelösten Bestandtheilen allmählich nach den Gangspalten hinwandert. Hier vereinigt es sich mit dem Wasser, das die Gangspalten füllt und das, aus der Tiefe aufsteigend, im allgemeinen andere Bestandtheile enthält als jenes, namentlich auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff oder Sulfide der Alkalien und der schweren Metalle mit sich führt. Da, wo die verschiedenartigen Lösungen durch Diffusion sich vereinigen, tritt Substanzausscheidung ein, aus der Kohlensäure und den gelösten Silicaten entstehen, wie wir gesehen haben, Carbonate und Quarz, aus gelösten Baryumsalzen und Sulfaten entsteht Schwerspath, und durch den Schwefelwasserstoff oder gelöste Sulfide werden die schweren Metalle als Sulfide oder Sulfosalze niedergeschlagen. Die Annahme, dass die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff aus der Tiefe stamme, hat nichts Befremdendes, da ja die Erzgänge häufig in der Nähe von Eruptivgesteinen auftreten und diese oft von Fumarolen, Thermen oder Quellen begleitet sind, die jene beiden Gase enthalten. Zu berücksichtigen ist hierbei noch, dass die aus der Tiefe aufsteigenden Lösungen, die in der Nähe von Eruptivgesteinen meist Thermen gewesen sein mögen, in der Nähe der Erdoberfläche unter geringeren Druck kamen und abgekühlt wurden, und es allein hierdurch zur Mineralausscheidung kommen konnte.

So kann keiner der beiden Theorien der exclusive Vorzug gegeben werden, vielmehr ist jede als berechtigt anzuerkennen, und es ist in jedem einzelnen Falle durch besondere Untersuchung festzustellen, ob die Stoffe der Mineralien in einem Gange durch Lateralsecretion oder durch Ascension herbeigeführt sind, ob sie aus dem Nebengestein ausgelaugt oder aus der Tiefe emporgestiegen sind. In vielen Fällen wird man die Ueberzeugung gewinnen, dass auf jedem der beiden Wege die Stoffe für die Mineralien in den Mineral- und Erzgängen herbeigeführt sind.

Die Zahl der Mineralien, die durch Diffusion von verschiedenartigen Lösungen sich bilden können, ist sehr gross; ausser den Sulfiden und Sulfosalzen, die als Erze eine so grosse Rolle spielen, können Carbonate, Sulfate, Quarz, Flussspath und überhaupt mindestens alle die Mineralien entstehen, die unter möglichst ähnlichen Bedingungen haben nachgemacht werden können. Wahrscheinlich ist auch ein Theil der Schwefellager auf ähnlichem Wege entstanden.

Schwefellager. Nach der von manchen vertretenen Anschauung soll nicht nur der Schwefel in den Schwefelverbindungen der Erzgänge, sondern auch der in mächtigen Lagern vorkommende gediegene Schwefel aus der Tiefe stammen und aus Lösungen abgesetzt sein, die vulkanischer Thätigkeit, wenn nicht ihren Ursprung, so doch ihre wesentlichen gelösten Bestandtheile, vor allen den Schwefelwasserstoff verdanken. Durch Zusammentreffen von diesen

Lösungen mit andern an Sauerstoff reichen Lösungen soll der Schwefelwasserstoff zersetzt und der Schwefel ausgeschieden sein. Wir haben schon früher gesehen, dass an Vulkanen auf verschiedene Weise Schwefel gebildet werden kann und dass hierbei Schwefelwasserstoff eine Hauptrolle spielt. Im allgemeinen ist die Menge des an Vulkanen gebildeten Schwefels gering; es scheint aber, als ob in einigen Gebieten durch besonders lang anhaltende unterirdische Schwefelwasserstoffaushauchungen und aus dem hierdurch gebildeten Schwefelwasserstoffwasser mächtige Schwefellager entstanden seien. Dies gilt unter andern von den recht mächtigen Schwefellagerstätten am Cove Creek im südlichen Utah, von denen G. vom Rath eine kurze Beschreibung gegeben hat[1] und die besonders interessant sind, weil die hier zu beobachtenden Erscheinungen einen Anhalt bieten, die Entstehung der mächtigen Schwefellager Siciliens zu erklären; wir wollen daher jenes Vorkommen etwas genauer schildern.

Im Grubenfeld Mammoth sind Kalkstein und Schiefer in dem Maasse mit Schwefel imprägnirt, dass fussgrosse Stücke fast ausschliesslich aus Schwefel bestehen; auf allen Klüften und in allen Hohlräumen bildet der Schwefel kleine oktaëdrische Krystalle. Zugleich tritt reichlich Gyps als Umwandlungsprodukt des Kalksteins auf. Ebenso ist in dem grossen Schwefellager am Sulphur Mtn. beim Fort Cove Creek das ganze Gestein — hier Andesit — mit Schwefel imprägnirt, und der ganze Thalboden ist von einer ungefähr 28 Fuss mächtigen Schwefelablagerung erfüllt, deren Schwefelgehalt mindestens $^3/_4$ der Masse beträgt. In horizontalen Klüften finden sich die schönsten, bis 15 mm grossen Schwefelkrystalle. Gyps ist eins der häufigsten Vorkommnisse im Schwefelbecken, theils innig dem Schwefel beigemengt, theils mehr in reinen Massen. Auch Anhydrit soll vorkommen, Alaun bildet Anflüge auf der Oberfläche. In mehreren Gruben bemerkte G. vom Rath Wasserdämpfe und Schwefelwasserstoff und in den Klüften die zartesten offenbar neugebildeten Schwefelkrystallisationen. An warmen Quellen, sowie an schwefelwasserstoffhaltigen Quellen ist die nähere und fernere Umgebung reich. Die Masse des vorhandenen Schwefels kann selbst unter den mässigsten Voraussetzungen auf 1 350 000 Tonnen veranschlagt werden. Offenbar ist hier der Schwefel durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs entstanden, dieser aber, und somit der Schwefel, ist vulkanischen Ursprungs, wenn auch zum Theil wenigstens aus Lösungen abgesetzt.

Ein ebensolcher Ursprung wird von G. Spezia[2] den mächtigen und ausgedehnten Schwefellagern Siciliens zugesprochen. Der Schwefel ist hier begleitet von Gyps, Cölestin, Aragonit, Bitumen und Kieselsäure als Quarz, Chalcedon, Opal und Melanophlogit. Das reichliche Vorkommen

[1] N. Jb. 1884, I. S. 261.
[2] Sull'origine del solfo nei giacimenti solfiferi della Sicilia. Torino 1892.

von Cölestin und Kieselsäure findet Spezia nicht vereinbar mit der vielfach verbreiteten Annahme, der Schwefel sei hier aus Gyps durch Reduktion hervorgegangen, und hält es für viel wahrscheinlicher, dass der Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen fliessenden Lösungen abgesetzt sei, und dass der Schwefelwasserstoff vulkanischen Ursprungs, die eigentliche Quelle des Schwefels also der vulkanische Heerd sei, eine Ansicht, die, wenn auch weniger begründet, schon von Lasaulx[1] ausgesprochen hatte. Der Gyps, in dem der Schwefel sich findet, könnte aus dem Kalkstein durch die Einwirkung des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers entstanden sein, denn nach einem Versuch von Bechamp[2], den Spezia mit Erfolg wiederholte, vermag Schwefelwasserstoff, wenn er im Ueberschuss in Wasser enthalten ist, aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure zu vertreiben, und das Wasser enthält am Ende des Versuchs Calciumsulfhydrat und Calciumbicarbonat gelöst, aus dem unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff an der Luft sich Gyps und Aragonit oder Kalkspath absetzt. Auch in der Natur hat man eine ähnliche Bildungsweise von Gyps angetroffen. In Dyadin, nördlich vom Wansee, wo Gase von Schwefelquellen den Kalkstein durchsetzen, bildet sich nach Abich Gyps neben Schwefel. Der Gyps, der den Schwefel in den Schwefellagern von Kchiuta im Daghestan begleitet, ist nach Arzruni[3] als ein Umwandlungsprodukt des Kalksteins anzusehen und durch den Einfluss des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers aus ihm entstanden. Auch bei Aix in Savoyen und an den Suffioni von Toscana sollen Kalksteine durch H_2S-haltige Quellen, oder durch schwach mit H_2S geschwängerte Dampfstrahlen in Gyps verändert werden. Wenn solche Schwefelquellen, die neben Schwefelwasserstoff noch Calciumbicarbonat und Kohlensäure enthalten, mit der Luft in Berührung kommen, so scheidet sich nach dem Verlust der freien Kohlensäure Kalkspath oder Aragonit aus, während durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs Schwefel und Schwefelsäure entsteht; der erstere scheidet sich aus und die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Calcium jener oder anderer Carbonate zu Gyps.

Wenn es somit für manche aus wässerigen Lösungen abgesetzte Schwefelmassen wahrscheinlich ist, dass sie aus Schwefelwasserstoff hervorgegangen sind, der seinen Ursprung vulkanischer Thätigkeit verdankt, so gilt dies gewiss nicht für allen von Schwefelquellen abgesetzten Schwefel. Denn oft befinden sich Schwefelquellen in Gebieten, in denen weit und breit von vulkanischer Thätigkeit nichts zu bemerken ist, in denen dagegen mehr oder weniger mächtige Gypslager bekannt sind, die Schwefelwasserstoff und Schwefel liefern können. Wie wir später sehen werden, vertreten andere die Ansicht, dass

[1] N. Jb. 1879. S. 516.
[2] Ann. de Chim. et de Phys. (4. ser.) **16**, 234.
[3] N. Jb. 1875. S. 50.

Gyps durch die Verwesung organischer Substanz reducirt werden kann und hierdurch Schwefelwasserstoff liefert, der in den Quellen zu Tage tritt. Durch den Sauerstoff der Luft wird der Schwefelwasserstoff zersetzt und der Schwefel scheidet sich meist pulverig als Mehlschwefel, bisweilen auch tropfsteinartig ab; ausserdem befindet sich in der Regel unter den Absätzen solcher Quellen noch Gyps und Kalkspath oder Aragonit. Diese Mineralien würden sich in den Absätzen aller Schwefelquellen finden können, da ihre Bestandtheile in den Sedimentgesteinen reichlich enthalten sind.

Neubildung von Mineralien durch Einwirkung einer Lösung auf andere Mineralien.

Wenn ein Mineral mit einer Lösung in dauernder Berührung ist, erleidet es in seinem chemischen Bestand Veränderungen und giebt, indem es selbst zerstört wird, zur Bildung von neuen Mineralien Veranlassung, die sich oft an Stelle oder in der Nähe des ursprünglichen Minerals ansiedeln und dann ihre Abstammung leicht erkennen lassen, besonders wenn die Form des ursprünglichen Minerals erhalten bleibt und das neue als Pseudomorphose nach dem zerstörten Mineral auftritt. Beispiele dafür werden wir bei Besprechung der Verwitterung kennen lernen, hier seien nur einige der Vollständigkeit halber genannt.

Chloride. Die Silbererze in den Erzgängen von Chile enthalten in ihren untern Teufen die gewöhnlichen geschwefelten Erze wie Silberglanz, Rothgültigerz und andere, während sie in den obern Teufen die Haloidsalze, Chlor-, Brom- und Jodsilber, die sogenannten metales calidos, daneben viel gediegen Silber führen. Nach Ansicht von Mösta[1], der diese Vorkommnisse genauer untersucht hat, ist es sehr wahrscheinlich, dass diese metales calidos aus den geschwefelten Erzen durch Einwirkung von Meerwasser und Wasserdämpfen entstanden sind. Zur Entstehung der Wasserdämpfe konnten die in der Nähe anstehenden Eruptivgesteine (Diabas), solange sie noch heiss waren, genugsam Gelegenheit geben, und die Annahme, dass Meerwasser mitgewirkt habe, wird durch die Thatsache unterstützt, dass das quantitative Verhältniss zwischen Chlor, Brom und Jod auf den Gängen ungefähr analog ist dem im Meerwasser. Dass unter den angenommenen Bedingungen thatsächlich die Schwefelverbindungen unter Bildung von Silber in die Haloidverbindungen übergeführt werden können, beweisen die oben (S. 235) mitgetheilten Versuche von Mösta. Hierher würde auch die Bildung von Sylvin aus Carnallit und die Bildung von vielen andern Mineralien in den Abraumsalzen gehören.

In ganz ähnlicher Weise ist durch Einwirkung von Seewasser auf die 2000 Jahre alten Bleischlacken von Laurium in Griechenland Laurionit

[1] Vergl. oben S. 235.

PbCl(OH) und Fiedlerit, ein complicirter zusammengesetztes Bleioxychlorid entstanden. Auch der Atacamit $Cu(OH.Cl).Cu(OH)_2$ Chiles ist sicher durch Einwirkung von Meerwasser auf Kupfererze entstanden.

Carbonate. Durch Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf geschwefelte Erze entstehen Carbonate wie Weissbleierz, Malachit, Kupferlasur, die seltenere Zinkblüthe und andere, Mineralien, die ständige Begleiter der Schwefelerze in den oberen Teufen der Erzgänge sind. Dieselben und andere Carbonate können entstehen, wenn Bicarbonat-haltiges Wasser auf Schwefelerze oder andere Mineralien einwirkt, oder wenn Wasser, das schwere Metallsalze enthält, mit festen Carbonatgesteinen in dauernde Berührung kommt (vergl. oben S. 259); das vorhandene Carbonat, meist Kalkstein, wird gelöst, und ein anderes Carbonat scheidet sich an seiner Stelle aus; eine sehr verbreitete Umwandlung, durch die aus Kalkstein Dolomit, Lager von Galmei, Eisenspath oder Roth- und Brauneisenstein, Manganerze u. s. w. entstehen können.

Sulfide. Bei der Verdrängung des Kalksteins durch andere Carbonate werden häufig gleichzeitig Sulfide, Bleiglanz und Zinkblende niedergeschlagen, die sich nun zusammen mit jenen andern Erzen an Stelle von Kalkstein finden, oder Höhlen und Klüfte in diesem ausfüllen.

Sulfate. Allgemein bekannt ist die Bildung von Sulfaten bei der Verwitterung von Kiesen. Bei der Verwitterung von Schwefelkies oder Markasit entsteht Eisenvitriol und Schwefelsäure; letztere wirkt auf andere Mineralien zersetzend und bildet mit ihren Basen je nach ihrer Zusammensetzung Gyps, Bittersalz, Alaun, Haarsalz und andere, während aus dem Eisenvitriol die basischen Eisensulfate wie Coquimbit, Quenstedtit, Copiapit und viele andere entstehen können[1]; in ganz analoger Weise entstehen auch aus andern Schwefelverbindungen die entsprechenden Sulfate wie Kupfervitriol, Zink-, Nickel-, Kobaltvitriol und viele andere einfache Salze und Doppelsalze. Alle diese Sulfate sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, als Mineralien daher zum grössten Theil sehr vergänglich. Im Wasser gelöst aber bringen sie den Stoff zu andern Mineralien nnd führen durch deren Umwandlung die Bildung von neuen Mineralien herbei. Kommt z. B. eine Lösung von Kupfervitriol oder Eisenvitriol lange Zeit mit Bleiglanz in Berührung, so bildet sich Anglesit (vergl. S. 260); sicher ist dies Mineral in der Natur oft auf ähnliche Weise entstanden. Wo in der Natur eine Lösung von Calciumsulfat mit kohlensaurer Magnesia von geeigneter Beschaffenheit zusammentrifft, entsteht Bittersalz, das entweder auswittert oder bei reichlich vorhandenem Wasser in Lösung geht. Die berühmten böhmischen Bitterwässer

---

[1] Singer, Sulfate vom Bauersberg in der Rhön. Dissert. Würzburg 1879. G. Linck. Z. Kr. 15, 28.

von Saidschütz, Sedlitz und Püllna sollen sich auf diese Weise bilden. Der Gyps, welcher in dem Mergel vorkommt und sich löst, zersetzt sich mit der kohlensauren Magnesia des Mergels[1].

Oxyde. Sulfatlösungen, die eine leicht oxydirbare Verbindung, wie Eisenvitriol enthalten, können auf andere Mineralien reducirend wirken; aus Lösungen von Kupfersalzen könnte Rothkupfererz oder gediegen Kupfer abgeschieden werden, während aus der Eisenoxydulverbindung eine Oxydverbindung, etwa Brauneisenstein entsteht. Wenn die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Kalkstein in Berührung kommt, so wird das Eisen als Oxyd oder Hydroxyd gefällt und Rotheisenstein oder Brauneisenstein gebildet, während der Kalk in Lösung fortgeführt wird. Die Pseudomorphosen von Roth- oder Brauneisenstein nach Kalkspath sind sicher zum Theil auf diese Weise entstanden und es ist wahrscheinlich, dass auch grössere Eisenlager durch einen solchen Process aus Kalkstein hervorgegangen sind, das am Iberg bei Grund im Harz aus oberdevonischem Korallenkalk, bei Brotterode im Thüringer Wald aus Dolomit, an der unteren Lahn aus Stringocephalenkalk u. s. w. Als Zwischenglied entsteht bei dieser Umwandlung oft Spatheisenstein, aus dem weiterhin durch Verwitterung Roth- oder Brauneisenstein hervorgehen.

Phosphate und Arseniate. Auch viele Phosphate sind unzweifelhaft durch Einwirkung einer Lösung auf Mineralien entstanden. Das häufigste Phosphat, der Apatit, kann durch kohlensäurehaltiges Wasser zersetzt werden, wodurch phosphorsäurehaltige Lösungen entstehen. Phosphorsäure wird aus dem Apatit des Bodens von Pflanzen aufgenommen, diese werden von Thieren verzehrt und bei der Verwesung kommt ihre Phosphorsäure wieder in Circulation so dass überall phosphorsäurehaltige Lösungen zu Stande kommen können. In dauernder Berührung mit Bleiglanz führen sie zur Bildung von Pyromorphit[2] und Weissbleierz, in Berührung mit Eisenerzen zur Bildung der wasserhaltigen Eisenphosphate Kakoxen, Strengit, Kraurit und Eleonorit, die unter andern bei Wetzlar im Lahnthal vorkommen, wo in den Eisenerz- und Phosphoritlagern, beziehungsweise im Diabas, die Elemente zu ihrer Bildung enthalten sind. Auch der Phosphorit ist wohl nichts anderes als ein durch phosphorsäurehaltige Lösungen umgewandelter Kalk (Stringocephalenkalk). In ähnlicher Weise mögen aus thonerdehaltigen Gesteinen die wasserhaltigen Thonerdephosphate wie Wavellit, aus kupferhaltigen Mineralien die Kupferphosphate Libethenit, Phosphorochalcit und andere, aus zinkhaltigen Mineralien das Zinkphosphat Hopëit enstanden sein.

Ganz analog lässt sich die Bildung vieler Arseniate erklären, mit dem Unterschied, dass die Quelle der Säure nicht immer ein Salz der Säure ist,

[1] Graham-Otto, Ausführl. Lehrbuch der anorgan. Chemie II, 608.
[2] Vergl. F. Gonnard, C. r. **106**, 75. 1888. Referat in Z. Kr. **18**, 334.

sondern meist eine einfache Arsenverbindung, aus der die Säure oder ein Salz erst durch Oxydation entsteht. Zu den häufigsten dieser einfachen Arsenverbindungen gehört Speiskobalt ($CoAs_2$) und Chloanthit ($NiAs_2$); durch Verwitterung entsteht aus ihnen zunächst Kobaltblüthe ($Co_3As_2O_8.8H_2O$) und Nickelblüthe ($Ni_3As_2O_8.8H_2O$), gleichzeitig aber muss auch noch Arsensäure sich bilden, gerade so, wie bei der Verwitterung von Schwefelkies noch Schwefelsäure entsteht. Wirkt nun eine solche Lösung auf Kalkspath, so kann Haidingerit ($HCaAsO_4.H_2O$) oder Pharmakolith ($2HCaAsO_4.5H_2O$), aus magnesiahaltigem Kalkspath Wapplerit $2H(Ca,Mg)AsO_4.7H_2O$, Roselith u. s. w. entstehen; trifft sie mit zink-, kupfer- oder eisenhaltigen Mineralien zusammen, so können wasserhaltige Zink-, Kupfer- und Eisenarseniate sich bilden; häufig jedoch mag die Arsensäure in diesen Mineralien auch aus Arsenkies ($FeAsS$) oder andern Mineralien als den beiden genannten stammen. So sind nach Hj. Sjögren[1] die wasserhaltigen Manganarseniate von Nordmarken in Wermland: Allaktit $Mn_3(AsO_4)_2.4Mn(OH)_2$, Hämafibrit $(Mn.OH)_3AsO_4.H_2O$, Diadelphit $(Al,Mn)AsO_4.4Mn(OH)_2$ und Synadelphit $2(Mn,Al)AsO_4.5Mn(OH)_2$ aus Berzeliit $(Ca, Mg, Mn, Na_2)_3(AsO_4)_2$, Manganosit MnO und Pyrochroit $Mn(OH)_2$ entstanden, die alle zusammen dort in einer Gangbildung vorkommen. Der leicht verwitternde Berzeliit lieferte die arsensäurehaltigen Lösungen, durch deren Einwirkung auf Manganosit und Pyrochroit die wasserhaltigen Manganarseniate entstanden sind.

Silicate. Durch Einwirkung von Lösungen auf Mineralien sind schliesslich viele wasserhaltige Silicate, vor allen die meisten Zeolithe gebildet worden. Als ganz jugendliche Neubildung hat man[2] Chabasit, Phillipsit, Natrolith und Apophyllit neben Opal, Chalcedon, Kalkspath und Aragonit zu Plombières in den Vogesen gefunden, wo sie durch die Jahrhunderte lange Einwirkung von Thermalquellen auf Ziegel und Beton entstanden sind und in Hohlräumen des Mauerwerks sich angesiedelt haben[3]; das Wasser dieser Thermen enthält nur sehr wenig feste Bestandtheile gelöst und hat eine Temperatur von 50—60°. Die Zeolithe, die sich in Blasenräumen vulkanischer Gesteine finden, sind gleichfalls Neubildungen und durch die Einwirkung von Lösungen auf die Feldspathe und feldspathähnlichen Mineralien jener Gesteine entstanden.

Weitere Mineralien, besonders Silicate, die durch Einwirkung einer Lösung auf andere Mineralien entstanden sind, werden wir im folgenden Theil kennen lernen.

---

[1] Z. Kr. **10**, 154. 1885.

[2] Vergl. Daubrée, Experimentalgeologie.

[3] Ebenso hat man bei Luxeuil, Bourbonne-les-Bains und Oran (Algier) die Bildung voh Zeolithen in altem Mauerwerk nachweisen können. Vergl. Daubrée, Experimentalgeologie und C. r. **84**, 157. 1877.

Mineralbildung durch Dynamo- und Regionalmetamorphose[1]. Durch den Druck, welcher unsere Faltengebirge wie die Alpen emporthürmt, erfahren die Gesteine und Mineralien in den gepressten Schichten mancherlei Veränderungen, die als dynamometamorphe Erscheinungen zusammengefasst werden. Die Veränderungen sind zum Theil rein mechanische und bestehen in einer Dehnung, Zermalmung, Faltung und andern Erscheinungen, die allgemein als Druckwirkungen aufgefasst werden. Die Veränderungen sind aber zum Theil auch chemische und bestehen in einer mehr oder weniger weitgehenden Umwandlung der vorher vorhandenen Mineralien und einer Bildung von neuen Mineralien, zu denen jene den Stoff und oft auch die Form geliefert haben, so dass sich in den gepressten und umgewandelten Schichten nicht selten Pseudomorphosen finden.

Aus Kalifeldspath bildet sich Sericit, der oft beigemischte Natronfeldspath scheidet sich als Albit aus, aus Kalknatronfeldspathen Albit, Epidot, Kalkspath u. s. w.; Augit giebt Anlass zur Bildung von Hornblende als Uralit oder Strahlstein, von Epidot, Chlorit u. s. w. Aus Biotit bildet sich Chlorit, Epidot oder Muscovit; aus Olivin heller Amphibol, aus Titaneisen Titanit. Dichter Kalkstein wird zu krystallinischem Marmor; aus Bauxit ist vielleicht der Schmirgel hervorgegangen, der mit ihm bis auf den Wassergehalt in der Zusammensetzung übereinstimmt[2].

Manche von diesen Umwandlungen sind uns vorwiegend aus solchen Schichten bekannt, die ganz besonders stark durch den Gebirgsdruck zermalmt und gefaltet sind und dies hat wohl zu der Ansicht geführt, dass die neuen Verbindungen nur durch den Gebirgsdruck entstanden seien, eine Ansicht, die in den Versuchen von Spring scheinbar eine Bestätigung gefunden hatte, die aber jetzt wohl allgemein als unrichtig wieder verlassen ist.

Mit den oben genannten Umwandlungen der Mineralien ist ein Stoffaustausch verbunden und dieser kann nur durch Wasser vermittelt werden. Selbst wenn wir auf Grund der Spring'schen Versuche eine Diffusion in festem Zustande zugeben wollten, so wäre doch Diffusion nur an der Grenzfläche von zwei verschiedenen Medien möglich, und durchgreifende Umwandlung könnte nur in feinpulverigen, innig gemischten Massen eintreten. Wir finden aber grössere Krystalle unter Erhaltung ihrer Form gerade so umgewandelt wie kleinere und dies kann nur durch die vermittelnde Thätigkeit des Wassers unter theilweiser Auflösung geschehen sein. Wasser ist aber in den Gesteins-

---

[1] Neuere Literatur: F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie I, 603—634. — H. Rosenbusch, Zur Auffassung des Grundgebirges. N. Jb. 1889, II, 81—97. — Derselbe, Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges. T. M. M. **12,** 49—61. 1891. — L. Milch, Beiträge zur Lehre von der Regionalmetamorphose. N. Jb. Beil. Bd. **9,** 101—128. 1894.

[2] A. Liebrich, Zeitschr. f. prakt. Geologie 1895. S. 275.

schichten der Tiefen vorhanden und das wichtigste Agens für chemische Umwandlung ist damit gegeben. Der Druck befördert die Thätigkeit des Wassers, indem er die Mineralien zermalmt und so ihre Angriffsfläche vergrössert, und indem er die Auflösungsfähigkeit des Wassers erhöht. Diese wird noch sehr wesentlich und mehr als durch Druck [1] gesteigert durch die höhere Temperatur, die in den Schichten der Tiefe herrscht, und die da noch erhöht wird, wo Bewegung in Wärme umgesetzt wird. Wo diese drei Faktoren zusammenwirken, werden die unter andern Verhältnissen entstandenen Gesteine so lange umgewandelt und ihre Gemengtheile umkrystallisirt, bis für die neuen Verhältnisse ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Völlig wird ein solcher Gleichgewichtszustand niemals erreicht werden können, da wegen der, wenn auch noch so geringen, Bewegung des Wassers die alte Lösung immer wieder durch neue ersetzt wird; der Process der Umwandlung geht somit immer weiter und unter sonst gleichen Verhältnissen werden die Umwandlungen um so weiter vorgeschritten sein, je länger sie gedauert haben. Ueberall in der Erde, wo die drei Faktoren Wasser, erhöhter Druck und erhöhte Temperatur zur Geltung kommen, und im Laufe der Zeit Druck und Temperatur sich ändern, können demnach Umwandlungen eintreten, deren Grad von der Zusammensetzung der Gesteine, der Zunahme des Drucks und der Temperatur und der Zeit abhängt. Da, wo ein besonders starker Druck gewirkt hat, in den Faltengebirgen, die durch den Druck emporgethürmt sind, werden wir auch eine im Verhältniss zur absoluten Tiefe durch die Reibung erhöhte Temperatur anzunehmen haben und wir müssen daher in diesen Schichten weiter gehende Umwandlungen antreffen, als in den etwa gleichaltrigen Schichten in Gebieten, die von der Faltung nicht betroffen sind. In älteren Schichten aber, die bei ungestörter Lagerung längere Zeit unter geringerem Druck gestanden haben, kann die Umwandlung denselben Grad erreichen wie in den jüngern, die kürzere Zeit starken Druckkräften ausgesetzt waren. Besondere chemische Umwandlungen und Mineral-Neubildungen ausschliesslich auf besonders starke Druckwirkung zurückzuführen, erscheint demnach nicht gerechtfertigt; alle Mineralien, die an dem einen Orte durch Dynamometamorphose entstanden sind, können an andern Orten durch Regionalmetamorphose sich bilden, beide Arten von Metamorphosen können die gleichen Umwandlungen hervorrufen und zur Bildung der gleichen Mineralien führen, wir könnten die damit verbundenen chemischen Processe als Verwitterung in der Tiefe gegenüberstellen der Verwitterung an der Erdoberfläche. Beide Arten von Umwandlung wären nur in ihren Extremen von einander zu trennen, die Unterschiede verwischen sich mit zunehmender Tiefe, um so schneller, je mehr die Temperatur an jener Stelle

---

[1] Vergl. oben S. 91.

zunimmt und je mehr damit die Auflösungsfähigkeit des Wassers steigt. Die chemische Natur der Neubildungen kann weiterhin (ausser von der Zusammensetzung des umgewandelten Gesteins) durch den Druck, die Temperatur, die Lösungsgenossen und vielleicht manche andere Faktoren beeinflusst werden, so dass in der Tiefe andere Modifikationen und wasserärmere Verbindungen (Feldspathe statt der Zeolithe) sich bilden können, als an der Erdoberfläche durch die Verwitterung, und zwar scheint es, als ob das Molekularvolumen der Verbindungen hierbei eine gewisse Rolle spiele und das umgewandelte Gestein die Elemente meist in solchen Verbindungen enthalte, in denen sie den möglichst kleinen Raum einnehmen [1].

Stellen wir uns vor, dass ein Gestein, etwa ein mechanisches Sediment, im Laufe der geologischen Zeiträume von andern Gesteinen überlagert worden sei, so wird der Druck, der auf ihm lastet, und die Temperatur, die in ihm herrscht, mit der Mächtigkeit der überlagernden Massen steigen und im Laufe der geologischen Zeiträume eine sehr beträchtliche Höhe erreichen können. Beides, Druck und Temperatur, nehmen aber wieder ab, sobald durch die abtragende Thätigkeit des Wassers ein Theil der überlagernden Gesteine entfernt wird. Enthält nun das Gestein unter den in der Tiefe herrschenden Verhältnissen lösliche Stoffe, so gehen mit zunehmendem Druck und Temperatur Theile davon in Lösung, so lange bis für die neuen Verhältnisse Gleichgewicht hergestellt ist. Mit dem Gleichgewicht tritt aber kein Stillstand ein, selbst wenn die Lösung nicht durch andere verdrängt würde, es scheidet sich vielmehr aus der Lösung Substanz ab und neue Substanz geht in Lösung. So beginnt schon mit der Ueberlagerung der Gesteine eine Umwandlung und Umkrystallisation der Gemengtheile, die noch weiter befördert werden, sobald in den Temperatur- und den Druckverhältnissen Schwankungen eintreten. Aus einem mechanischen Sedimentgestein kann so mit der Zeit ein krystallinisches, aus einem feinkörnigen oder dichten ein grobkörniges Gestein, aus dichtem Kalkstein krystallinisch-körniger Marmor werden. Vielleicht sind durch ähnliche Processe aus normalen Formationsgruppen im Laufe der geologischen Zeiten die krystallinischen Schiefer hervorgegangen.

Sollten die Ablagerungen der Sedimentgesteine im Laufe der geologischen Zeiten so mächtig geworden sein, dass ihre tiefsten Schichten bis in jene Tiefen hinabreichen, in denen die Schmelztemperatur der Gesteine herrscht, d. i. bis zu 60—70 Kilometer [2] so könnten sie zu einem ausbruchsfähigen Magma werden.

---

[1] F. Becke, Beziehungen zwischen Dynamometamorphose und Molekularvolumen. Sitzung. der K. Akad. der Wissensch. in Wien vom 23. Januar 1896. Akadem. Anzeiger Nr. 3.

[2] Vergl. oben S. 279.

Mineralbildung unter Mitwirkung von elektrischen Strömen[1].

Wenn zwei Mineralien, die den elektrischen Strom leiten, an dem einen Ende mit einander verbunden sind und an ihrem freien Ende von einer Lösung umspült werden, die Elektrolyte enthält, so entsteht ein elektrischer Strom, durch den chemische Umwandlungen herbeigeführt werden. Die Bedingungen, unter denen ein elektrischer Strom entstehen kann, sind in der Natur namentlich auf Gängen und Klüften häufig erfüllt und solche Ströme daher sicher zu erwarten. Nachgewiesen sind sie im ganzen selten; inwieweit sie mineralbildend gewirkt haben, lässt sich mehr vermuthen als im einzelnen nachweisen.

Leitende, häufigere Mineralien sind ausser den gediegenen Metallen und Graphit: Antimonsilber, Kupfernickel, Speiskobalt, Arseneisen, Arsenkies, Schwefelkies, Glanzkobalt, Markasit, Bleiglanz, Kupferglanz, Magnetkies, Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz, Eisenglanz, Pyrolusit, Magneteisen und andere weniger häufige.

In den Mineralgängen, einschiesslich der Erzgänge, sind die Mineralien an den Wänden aufgewachsen, können hier mit einander in Verbindung stehen, während sie mit ihren freien Enden in die Kluft hineinragen und von der Lösung umspült werden; elektrolytische Processe können sich hier abspielen. Wenn die elektrischen Ströme auch noch nicht direkt nachgewiesen sind, so kann doch aus gewissen Anzeichen auf ihr Auftreten geschlossen werden; dies ist nach K. von Fritsch namentlich der Fall:

1) wenn ein Oxydations- und ein Reduktionsprocess zweier als leitend bekannten Mineralien offenbar Hand in Hand mit einander gegangen sind;

2) wenn der Absatz eines Minerals nur auf einem leitenden Mineral, oder doch nur von diesem aus erfolgt ist;

3) wenn der Absatz irgend eines Zersetzungsproduktes nur dann, oder vorzüglich dann beobachtet wird, wenn das zersetzte Mineral mit einem andern leitenden Mineral in Berührung ist.

Als zum Theil auf elektrolytischem Wege aus Lösungen abgeschiedene Mineralien betrachtet K. von Fritsch:

Das gediegene Arsen, findet sich auf Erzgängen und sitzt unmittelbar auf einem leitenden Mineral, Bleiglanz oder Antimonsilber, die dann nie mehr ganz frisch sind. Das muss der Fall sein, wenn das gediegene Arsen seine Entstehung einem elektrolytischen Process verdankt, bei welchem jene Mineralien mitgewirkt haben. Hätten nur organische Bestandtheile seine Reduktion bewirkt, so wäre nicht einzusehen, warnm das gediegene Arsen gerade von jenen

[1] K. von Fritsch, Ueber die Mitwirkung elektrischer Ströme bei der Bildung einiger Mineralien. Dissert. Göttingen 1862.

metallischen Mineralien, und nicht lieber von dem durch organische Stoffe schwarz gefärbten Thonschiefer des Nebengesteins aus gewachsen sein sollte.

Analog ist die Entstehung von Antimon und Arsenantimon, sowie die von Wismuth zu erklären, welch letzteres oft mit auffallend stark zersetztem Speiskobalt zusammen vorkommt.

Wir begegnen dem gediegenen Gold auf Erzgängen oft in Verhältnissen, welche für seine Bildung unter Vermittlung elektrischer Vorgänge sprechen. Denn seine Reduktion ist fast stets begleitet von der Oxydation der Mineralien, in denen das Gold vorher enthalten war, oder in deren Nähe es vorkommt. Auch findet man das Gold gewöhnlich in plattenförmigen Ueberzügen, oder in dendritischen Wachsthumsformen, wie wir sie an den durch den elektrischen Strom im Laboratorium reducirten Metalle beobachten. So finden wir das Gold besonders oft in Begleitung der zu Brauneisen oxydirten Schwefelkiese.

Aehnlich findet sich Silber auf zersetztem Bleiglanz, aus dem es vielleicht elektrolytisch abgeschieden ist.

Quecksilber und Zinnober von Idria, soweit beide im Idrialin oder auf Klüften sich zersetzender Markasite vorkommen, sind vielleicht aus schwefelsaurer Lösung durch elektrische Einwirkung der kohligen Theilchen reducirt.

Kupfer wird, wie bekannt, durch Eisen leicht aus seinen Lösungen als sogenanntes Cementkupfer ausgeschieden. In der Natur wird das Eisen vielleicht durch Kiese vertreten, und das Kupfer durch sie elektrolytisch aus seinen Lösungen abgeschieden.

Von Schwefelverbindungen scheint Markasit manchmal elektrolytisch entstanden zu sein; es gilt dies namentlich für frische Krystalle, die auf zersetztem Bleiglanz sich finden.

Der Kupferkies, der als Ueberzug über Fahlerzkrystalle auftritt, ist wohl sicher elektrolytisch aus Lösungen abgeschieden; das Fahlerz unter der frischen Kupferkiesrinde ist matt und zerfressen, jedenfalls in Folge theilweiser Auflösung, die mit dem Auftreten elektrischer Ströme Hand in Hand ging.

Rothkupfererz findet sich nicht selten auf gediegen Kupfer, aus dem es sich wahrscheinlich durch elektrolytiche Processe gebildet hat, wie die gelungene Nachbildung (S. 264) schliessen lässt.

Auch für gewisse Vorkommnisse von Antimonsilber, Wismuthglanz, Rothgültigerz, Fahlerz und andere wird elektrolytische Abscheidung als möglich hingestellt.

4. Mineralbildung unter Mitwirkung von Organismen.

Manche anorganische Mineralsubstanzen werden von organischen Wesen durch ihren Lebens- oder Verwesungsprocess aus Lösungen abgeschieden, bald in einer Form, die die organische Herkunft deutlich verräth, bald aber auch in einer solchen

Beschaffenheit, dass sie durchaus wie anorganische Produkte erscheinen. Wenn auch im ersteren Fall die Substanzen nicht als Mineralien angesprochen werden können, so enthalten sie doch wenigstens das Material für Mineralien, das oft durch einfache Umkrystallisation echte Mineralien liefert. Schliessen wir daher auch diese in unsere Betrachtung ein, so können wir folgende Fälle als die wichtigsten unterscheiden:

I. Ausscheidung von Mineralsubstanzen durch den Lebensprocess von Organismen. Bildung von Carbonaten — Kieselsäure — Eisenerzen — Schwefel — Harzen — oxalsauren Salzen.

II. Mineralbildung durch den Verwesungsprocess von organischer Substanz.
   a. Durch Reduktion: Bildung von Sulfiden, gediegenen Metallen und Schwefel aus Sulfaten.
   b. Durch Oxydation: Salpeter.
   c. Durch Auslaugung: Guano-Phosphate u. s. w.

Ausscheidung von Mineralsubstanzen durch den Lebensprocess von Organismen.

Kalksteinbildung. Bildung von marinem Kalkstein. Mächtige Schichten der Erdkruste bestehen aus Kalkstein, der, wie die Versteinerungen beweisen, einstmals vom Meere abgesetzt worden ist. Die Frage, wie sich kohlensaurer Kalk, aus dem Meere abscheiden könne, ist vielfach ventilirt worden. Unter allen Umständen ist soviel gewiss, dass er nicht durch Verdunstung des Wassers ausgeschieden wird, denn die Menge des im Meerwasser etwa anzunehmenden kohlensauren Kalkes ist viel zu gering, als dass dieser Fall eintreten könnte. Auch findet er sich gar nicht an solchen Stellen, an denen durch Verdunstung Substanzausscheidung erfolgt, also nicht in abgeschlossenen Becken, sondern im offenen Meer, wo die Verdunstung so gering ist, dass hierdurch überhaupt keine Substanzausscheidung erfolgen kann. Auf dieselbe Weise wie Anhydrit, Gyps und Steinsalz kann daher Kalkstein nicht entstanden sein. Dagegen wird uns durch die Kalkgehäuse und Kalkskelette der Organismen der Beweis geführt, dass Thiere und Pflanzen durch ihre Lebensthätigkeit kohlensauren Kalk aus dem Meerwasser abzuscheiden vermögen und es ist kaum mehr einem Zweifel unterworfen, dass die meisten, wenn nicht alle marinen Kalksteine, ebenso wie die Masse der Kreidefelsen, organischen Ursprungs sind[1]. Muscheln und Schnecken, Korallen, Foraminiferen, Kalkalgen und andere Thiere und Pflanzen bilden ihr Gehäuse oder Gerüst aus kohlensaurem Kalk, dessen Elemente sie nur

[1] Ein Theil des marinen Kalksteins oder kalkhaltigen Mergels hat vielleicht nur indirekt organischen Ursprung, indem durch das bei der Verwesung von Organismen erzeugte Ammoniumcarbonat aus dem Meerwasser Calciumcarbonat gefällt werden kann (J. Walther, Einleitung in die Geologie [Lithogenesis], S. 692).

aus dem Meerwasser entnehmen können. Die Frage, auf welche Weise dieses geschieht, der Chemismus des Vorgangs ist noch nicht ganz aufgeklärt.

Die einfachste, von G. Bischof gegebene Erklärung wäre die, dass die Organismen aus dem Meerwasser, das sie ununterbrochen durch ihren Körper strömen lassen, kohlensauren Kalk zurückzuhalten vermögen. Dem steht aber entgegen, dass kohlensaurer Kalk als solcher im Meere nicht enthalten ist, und selbst wenn dieses der Fall wäre, es unerklärlich bliebe, wodurch die Organismen gerade den kohlensauren Kalk dem Wasser entziehen sollten. Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, die Bildung des Calciumcarbonats durch die Lebensthätigkeit der Organismen, und zwar zunächst der Thiere auf andere Weise zu erklären.

Eine sehr ansprechende Erklärung hat F. Mohr[1] gegeben. Nach seiner Meinung wird der von den Thieren im Meer abgeschiedene kohlensaure Kalk aus dem schwefelsauren Kalk gebildet, aber nicht direkt im thierischen Organismus, sondern indirekt, unter Vermittlung der Pflanzen. Er sagt, wir kennen im Leben der Thiere keinen Vorgang, der im Stande wäre, freie Schwefelsäure zu zersetzen oder auszuscheiden. Wir wissen dagegen, dass im Leben der Pflanze durch die Wirkung des Lichts Kohlensäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Die Kohlensäure legt ihren Kohlenstoff als Kohlenhydrat in der Pflanze nieder, der Sauerstoff wird frei und tritt aus; die Schwefelsäure verbindet ihren Schwefelgehalt mit den Elementen des Ammoniaks und mit Kohlenstoff zu schwefelhaltigem Albumin und ihr Sauerstoff tritt ebenfalls aus. Der Kalkgehalt des Gypses verbindet sich als Aschenbestandtheil mit dem Gewebe der Pflanze. Indem die Pflanze von dem Thiere verzehrt wird, entsteht aus dem Albumin der Pflanze der lebende Körper des Thieres; die Kohlenhydrate werden in der Respiration wieder zur Kohlensäure oxydirt, und diese verbindet sich mit dem in der Pflanze als Aschenbestandtheil enthaltenen Kalk nach Oxydation des organischen Bestandtheils zu kohlensaurem Kalk, der sich in der Schale des Thieres mit einer gewissen Menge eines sauerstoffreichen Albumingebildes, Conchiolin niederschlägt. Den Schwefel des Albumins scheidet das lebende Thier als Schwefelsäure, das verfaulende als Schwefelwasserstoff aus, der durch Oxydation allmählich wieder in Schwefelsäure übergeht. Die Schwefelsäure giebt mit dem kohlensauren Kalk, der durch die Flüsse zugeführt wird, wieder Gyps, so dass man für den Gyps einen vollständigen Kreislauf hat.

Andere nehmen an, dass die Zerlegung des schwefelsauren und Erzeugung des kohlensaures Kalkes direkt im Thierkörper stattfindet. So hat schon vor über 30 Jahren Volger[2] die Ansicht ausgesprochen, die Thiere nehmen Kochsalz auf, das durch die von ihnen erzeugte Kohlensäure zu Natriumcarbonat um-

[1] Geschichte der Erde, 2. Auflage, S. 288. 1875.
[2] Erde und Ewigkeit, S. 373. 1875; nach Kayser, Allgem. Geologie, S. 308.

gewandelt würde; durch Wechselzersetzung mit Gyps entstünde dann Calciumcarbonat und Natriumsulfat. Auf dieselbe Anschauung ist in neuerer Zeit C. Ochsenius[1] zurückgekommen. Als Beweis für ihre Richtigkeit führt er an, dass durch Einwirkung von Kohlensäure auf Chlornatriumlösung Soda und freie Salzsäure gebildet werden kann[2], welch letztere in der Mundhöhle mancher Mollusken nachgewiesen ist. Die freie Salzsäure zersetze Silicate (in dieser Verdünnung?) und verbinde sich mit ihren Alkalien, und das Endresultat sei die Verwandlung von Calciumsulfat in Calciumcarbonat auf Kosten irgend eines Silicats.

Eine andere Ansicht über die Bildung des Calciumcarbonats hat wohl zuerst Forchhammer[3] geäussert. Er hält es für wahrscheinlich, dass die Muschelthiere den schwefelsauren Kalk im Meerwasser durch kohlensaures Ammoniak, welches sie in ihrem Organismus bilden, zersetzen. Hierauf sind in neuerer Zeit G. Steinmann und Baumann zurückgekommen. Nachdem nämlich G. Steinmann[4] gefunden hatte, dass das Eiweiss die Eigenschaft hat, aus Lösungen von Kalksalzen, wie schwefelsaurem Kalk oder Chlorcalcium, kohlensauren Kalk zu fällen, und darauf hingewiesen hatte, dass diese Eigenschaft uns den Schlüssel liefere, die Bildung der Kalkschalen wirbelloser Thiere und die Entstehung der marinen Kalksteine zu erklären (vielleicht auch die der Dolomite, da das Eiweiss auf Magnesiasalze ebenso, nur schwächer als auf Kalksalze einwirke), gab Baumann[4] eine nähere Erklärung dieses Processes. Die von Steinmann entdeckte Eigenschaft des Eiweisses ist hiernach darauf zurückzuführen, dass die stickstoffhaltigen Substanzen des Thierleibes, wie gerade Eiweiss und verwandte Stoffe, durch fermentative Processe in grossen Mengen kohlensaures Ammoniak liefern. Diese fermentativen Processe würden durch Mikroorganismen vollzogen, die in den schleimartigen Massen, mit der die in Wasser lebenden Thiere sich umgeben, einen durchaus günstigen Nährboden fänden. Man werde deshalb nicht fehl gehen, wenn man hierin die Ursache der Abscheidung von Calciumcarbonat aus den im Meerwasser gelösten Kalksalzen sehe.

Es wird schwer sein, zu entscheiden, welche von diesen Erklärungen richtig ist, oder ob überhaupt eine von ihnen den thatsächlichen Verhältnissen genau entspricht. Und wenn man sich für die letzte, als die wahrscheinlichere entscheidet, so bliebe immer noch die Bildung der Kalkgerüste in den marinen Pflanzen, den Kalkalgen, zu erklären übrig.

---

[1] N. Jb. 1890, II. 53.
[2] Vergl. oben S. 336.
[3] In G. Bischof, Lehrbuch der physik. und chem. Geologie. 2. Aufl. **1**, 585 Anmerkung.
[4] Ueber Schalen- und Kalksteinbildung. Berichte der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. B. **4**, 288—263. 1889.

Jedenfalls wird man soviel als sicher annehmen können, dass die Organismen durch ihre Lebensthätigkeit Kohlensäure erzeugen, durch die sie direkt oder indirekt das Calcium aus dem Meerwasser zu fällen und als Calciumcarbonat in der Modifikation des Kalkspaths, nicht selten auch in der des Aragonits, ihrem Körper einzuverleiben vermögen. Wir können uns vorstellen, dass sie durch ihre Lebensthätigkeit Ammoniumcarbonat erzeugen, dem Meerwasser Calcium-Ionen entziehen und Ammonium-Ionen daran abgeben.

Der von Organismen abgeschiedene kohlensaure Kalk lässt in seiner Struktur die organische Abstammung deutlich erkennen, und kann danach als Korallenkalk, Muschelkalk, Kreide u. s. w. unterschieden werden, während viele, jetzt einen Theil des Festlandes bildende marine Kalksteine hiervon keine Spur mehr aufweisen, vielmehr durch und durch krystallinisch-körnig sind, oder aus abwechselnden Schichten von körnigen Kalken und solchen bestehen, die noch organische Struktur besitzen. Solche krystallinisch-körnige marine Kalksteine besitzen niemals mehr ihre ursprüngliche Beschaffenheit, sondern sind aus struirten Kalken dadurch entstanden, dass ihr Calciumcarbonat durch Wasser und Kohlensäure umkrystallisirt wurde. Die hierzu nöthige Kohlensäure wird von den organischen Resten geliefert, die ausser kohlensaurem Kalk Cellulose enthalten; Cellulose aber kann nach den Untersuchungen von Hoppe-Seyler einem Gährungsprocess unterliegen, der Methan und Kohlensäure liefert[1]. Auf diese Weise sind aus den Lithothamnienlagern Siciliens, die ursprünglich etwa 86 % kohlensauren Kalk nebst Cellulose enthielten, fast reine krystallinische Kalksteine (mit 98 % $CaCO_3$) hervorgegangen.

Sind die im Meere abgelagerten Kalkschichten durch spätere Hebung erst zu Theilen des Festlandes geworden, so kommt ausser der endogenen Kohlensäure auch die exogene zur Wirkung. Kohlensäurehaltiges Wasser löst kohlensauren Kalk auf, bewirkt entweder nur eine Umkrystallisation des Lagers, oder führt ihn in Lösung fort, um ihn auf Klüften und Hohlräumen in Form von Krystallen, Tropfsteinen, Sinter oder Tuff abzusetzen, und ihn endlich dem Meere wieder zuzuführen. So haben wir wie einen Kreislauf des Wassers, auch einen Kreislauf des kohlensauren Kalkes.

Bildung von Süsswasserkalk. Bei der Bildung von Süsswasserkalk, speciell von Kalktuff und Travertin, spielen Süsswasseralgen und Moose eine hervorragende Rolle, indem sie dem Wasser, das kohlensauren Kalk gelöst enthält, das Lösungsmittel, die Kohlensäure entziehen, um daraus den für ihr Wachsthum nöthigen Kohlenstoff zu erzeugen; der chemische Process ist also hier sehr einfach.

[1] Vergl. J. Walther, Die gesteinsbildenden Kalkalgen des Golfes von Neapel und die Entstehung strukturloser Kalke. Z. g. G. **37**, 329—357. 1885, und Lithogenesis der Gegenwart, S. 706.

Die Pflanzen, welche derartige Kalkabscheidung hauptsächlich bewirken, sind verschiedene Moosarten (Hypnum, Eucladium, Trichostomum), Chara, Fadenalgen (Oscillarien wie Leptotrix, Hypheotrix Naegelii) und Diatomeen (Synedraarten). Den Kalk benutzen nur wenige zu dem Aufbau eines Gerüstes, die meisten, wie die Moose, Chara und Oscillarien, werden von ihm überkrustet und „lebendig eingemauert", wodurch sie bald absterben würden, wenn sie nicht ein unbegrenztes Spitzenwachsthum besässen, in Folge dessen die obersten Sprosse sich fortdaurend verlängern, selbst wenn die untern Glieder längst abgestorben sind. Auf diese Weise haben die Lager von Kalktuff und Travertin ihre grosse Mächtigkeit erreicht. Seiner Entstehungsweise entsprechend, ist ein solcher Kalktuff anfänglich porös, um so mehr, als die überkrusteten Pflanzentheile bald verwesen und verschwinden. Mit der Zeit wird er compakter, weil in den Poren aus dem Wasser kohlensaurer Kalk auskrystallisirt. Denn nach Ansicht von Ferdinand Cohn[1] ist die Vegetation nicht die einzige, sondern nur die erste Ursache für das Auskrystallisiren des kohlensauren Kalkes; der weitere Verlauf der Travertinbildung scheint unbhängig von den Lebensprocessen vor sich zu gehen und ist als ein Fortwachsen und Vermehren der durch jenen Process gebildeten Krystalle aufzufassen.

Die Bildung von Kalktuff aus kaltem Wasser ist an vielen Orten zu verfolgen; aber auch in dem Wasser von Thermen und Geysiren entfalten Kryptogamen ihre mineralbildende Thätigkeit. So hat Ferdinand Cohn[2] gefunden, dass das Wasser der Therme von Carlsbad, sobald es sich auf eine Temperatur von ca. 43° abgekühlt hat, eine grosse Zahl eigenthümlicher Oscillarien ernährt, zwischen denen Aragonitkrystalle zuerst vereinzelt, dann in Drusen sich ausscheiden, dann allmählich sich vergrössernd zu Kalksand zusammenwachsen, bis dieser selbst zu festem Sinter sich verkittet. Die Ursache dieser Vorgänge sucht Cohn in dem Ernährungsprocess der Algen, durch den dem im Wasser gelösten kohlensauren Kalk sein Lösungsmittel, die Kohlensäure, entzogen wird, was ein Auskrystallisiren desselben theils auf, theils zwischen den Zellen zu Folge hat. Dass ein grosser Theil der Kohlensäure auch unabhängig vom Lebensprocess der Algen aus dem Wasser entweicht, also auch unabhängig davon Aragonitbildung erfolgt, haben wir an anderer Stelle gesehen. Eine ähnliche Rolle spielen in den heissen Quellen des Yellowstone Nationalparks der Vereinigten Staaten gewisse Algen (Leptotrix, Mastigonema), die noch bei Wassertemperaturen von 85° zu vegetiren vermögen. Die grossartigen Sinterterrassen von Mammoth Hot Springs sind zum grossen Theil durch ihre Thätigkeit aufgebaut.

[1] Ueber die Entstehung des Travertin in den Wasserfällen von Tivoli. N. Jb. 1864. S. 580.

[2] Abhandlungen der Schles. Gesellsch. für vaterl. Kultur u. Naturwissenschaft 1862, Heft 2, S. 35. Vergl. auch N. Jb. 1864, S. 591.

Auf dem Grunde tieferer Landseen finden sich manchmal recht mächtige Lager von kohlensaurem Kalk in weichen feinerdigen Aggregaten, die als Seekreide[1] bezeichnet werden. Wahrscheinlich gehen diese Süsswasserkalke aus der Zersetzung von gelösten Kalkhumaten hervor, die dem Seewasser aus benachbarten Gebieten zugeführt werden. In den tieferen Schichten von Mooren werden solche Kalklager, wie auch Schalen von Wasserconchylien nicht angetroffen werden, weil sie durch die sauer reagirenden Humusstoffe gelöst werden. In den oberen Schichten werden die in Lösung gegangenen Kalkhumate wieder zersetzt, fallen als kohlensaurer Kalk aus und bilden hier den Wiesenkalk[1], wozu wohl auch ein Theil des Limnocalcit gehört.

Dolomitbildung. Bei der Auflösung des Kalksteins durch die Atmosphärilien bleibt die im Kalk fast immer, wenn auch meist nur in geringer Menge enthaltene kohlensaure Magnesia als Dolomit ($CaMgC_2O_6$) zurück und ein Theil des Dolomits mag durch Auslaugung von Kalkstein entstanden sein. Die Annahme, dass auch so gewaltige Massen, wie die Dolomitriffe Südtyrols, auf gleiche Weise entstanden seien, begegnet der Schwierigkeit, dass die festen Theile der marinen Lebewesen, durch deren Thätigkeit jene Berge aufgebaut sind, nur sehr geringe Mengen von Magnesiacarbonat enthalten, nämlich riffbildende Korallen 0·4—1 %, Schnecken und Muscheln 0·2 %. Wenn daher Korallenriffe durch Auslaugung des kohlensauren Kalkes zu solchen Dolomitbergen werden sollten, wie wir sie in Südtyrol und andern Gegenden antreffen, so müssten die ursprünglichen Riffe ganz enorme Dimensionen gehabt haben. Mojsisovics hat daher in seinem Werk über die Dolomitriffe Südtyrols die andere Möglichkeit berührt, dass riffbauende Organismen vielleicht direkt magnesiareichere Hartgebilde liefern können. Dies scheint sich nach neueren Untersuchungen von A. G. Högbom[2] in der That so zu verhalten und zwar sind es hiernach Lithothamnien, welche reich sind an Magnesiacarbonat; die an Material aus allen Weltmeeren vorgenommenen Analysen haben ergeben, dass die Lithothamnien im Mittel ungefähr 10 Theile Magnesiumcarbonat auf 100 Theile Calciumcarbonat, manche aber bis zu 13 % Magnesiacarbonat enthalten. Derartige Lithothamnien finden sich oft massenhaft an der Aussenseite von Korallenriffen und haben sicher an dem ganzen Stock wesentlichen Antheil, indem sie reichlich Material zu den Detritusbildungen der Riffe liefern. Da das Meerwasser in die Tiefe sinkende Kalktheilchen leicht auflöst, so ist es möglich, dass schon während der Suspension des Detritus ein Theil seines Calciumcarbonats gelöst wurde und nahezu reiner Dolomit sich absetzte.

Man hat ferner gefunden, dass Muschelschalen, die in frischem Zustand nur wenig Magnesiacarbonat enthalten, bei längerer Berührung mit dem Meer-

[1] E. Ramann, N. Jb. X. Beil.-Bd. S. 161. 1895.
[2] N. Jb. 1884, I, 272.

wasser Magnesia aufnehmen und in nahezu normalen Dolomit umgewandelt werden, woraus hervorgeht, dass kohlensaurer Kalk durch den Magnesiagehalt des Meerwassers direkt oder indirekt in magnesiareichen Kalk umgewandelt werden kann [1].

Auf welche Weise dieses möglich ist, lehren die neueren Untersuchungen von J. W. Pfaff, die bereits oben (S. 261) erwähnt wurden, und die von C. Klement. Nach Pfaff ist der Vorgang bei der Umwandlung der Korallenriffe in Dolomit etwa folgendermaassen zu erklären [2]: In den fein verzweigten Korallenästen entsteht durch Verwesen der abgestorbenen Organismen Schwefelwasserstoff, der einen Theil des kohlensauren Kalkes auflöst und mit ihm ein schwefelhaltiges Salz bildet. Durch das nebenbei entstehende kohlensaure Ammon wird ein Theil der Magnesiasalze des Meerwassers als basisch kohlensaure Magnesia ausgefällt, die durch den fortwährend entstehenden Schwefelwasserstoff in ein ähnliches schwefelhaltiges Magnesiumcarbonat übergeführt wird. Wird nun das Korallenriff durch die Bewegung der Ebbe trocken gelegt, so entsteht, begünstigt durch Sonnenwärme und Luftbewegung, in den Korallenstockcanälen und kleineren Pfützen allmählich eine concentrirte Kochsalzlösung, in der die weiter sich bildende Kohlensäure das schwefelhaltige Magnesiumsalz mit dem Kalksalz zu Dolomit umwandelt, der durch H_2S kaum oder gar nicht mehr gelöst werden kann. Die Kohlensäure selbst aber entsteht durch den weiter fortschreitenden Zerfall der organischen Substanz und die Zersetzung der dabei entstandenen carbaminsauren und kohlensauren Ammonsalze. Ist die Verdunstung bis nahezu zur Trockene weiter geschritten, so geht die Dolomitisirung immer noch weiter, da die Kohlensäure-Entwicklung nicht aufhört und ihre Einwirkung auch bei nahezu vollständiger Trockene noch stattfindet. Bei diesem Vorgang aber fällt kohlensaurer Kalk durch das Ammonsalz mit aus, und kittet die Dolomitkörner zusammen. Auf diese Weise kann durch Wiederholung dieses Vorgangs allmählich ein Dolomitriff entstehen. Die vorhandenen Schalen und kalkigen Gerüste oder Körpertheile der Meerthiere werden zum Theil auch angegriffen und erleiden so eine mehr oder weniger weitgehende Veränderung und Umwandlung in Dolomit.

Einfacher noch ist die Erklärung, die C. Klement für die Bildung des Dolomit gegeben hat [3]. Er geht von der Beobachtung aus, dass sich echte massige Dolomite meist in Form von Korallenriffen finden und dass das Calciumcarbonat der Korallen Aragonit, nicht Kalkspath ist. Durch Versuche aber konnte er nachweisen, dass Aragonit in viel stärkerem Maasse als Kalk-

---

[1] Vergl. J. Walther, Lithogenesis. S. 708.
[2] L. c. S. 505.
[3] C. Klement, Ueber die Bildung des Dolomits. Tschermak's Min. u. Petrogr. Mitth. **14**, 526—544. 1895.

spath durch Magnesiumsulfat in gesättigter Kochsalzlösung bei Temperaturen von über 60° in kohlensaure Magnesia umgewandelt wird und zwar so, dass die Menge des sich bildenden Magnesiacarbonats mit der Temperatur und der Dauer der Einwirkung bis zu einem gewissen Maximum zunimmt; für 91° C. beträgt dieses Maximum etwa 42 %, ein Betrag, der annähernd dem Magnesiacarbonatgehalt des Dolomits entspricht. Hieraufhin nimmt Klement an: Dolomit entstehe durch die Einwirkung des in geschlossenen Seebecken concentrirten und durch die Sonnenstrahlen stark erhitzten Meerwassers auf den durch organische Thätigkeit erzeugten Aragonit in der Weise, dass sich zunächst ein Gemenge von Calcium- und Magnesiumcarbonat bildet, das nachträglich in Dolomit umgewandelt wird.

Absatz von Kieselsäure. Manche Algen- und Diatomeenarten entziehen dem Wasser Kieselsäure, um ihr Gerüst damit aufzubauen. So wird der Kieselsinter, der im Yellowstone Nationalpark die Mündung der Geysire umgiebt und die Mehrzahl der grossartigen Sinterterrassen bildet, zum grössten Theil durch lebende Algen oder Moose aus dem heissen Wasser abgeschieden, nur ein Theil wird durch direktes Verdunsten abgesetzt[1]. Wasser, das selbst zu arm an Kieselsäure ist, um durch Verdunsten Sinterabsätze bilden zu können, wird hier von Sinterschichten begleitet, die durch den Lebensprocess der Pflanzen hervorgerufen sind. Der auf diese Weise gebildete Kieselsinter scheint immer reiner zu sein, als der durch Verdunstung des Wassers gebildete.

Viel verbreiteter noch als solche durch Algen gebildete Kieselsinter sind die als Kieselguhr, Polirschiefer, Tripel, Klebschiefer u. s. w. bekannten Massen, die aus Diatomeenpanzern bestehen und deren Substanz, wasserhaltige Kieselsäure, durch die Lebensthätigkeit der Diatomeen aus dem Wasser abgeschieden ist. Die oft viele Meter mächtigen Ablagerungen von Polirschiefer und dergl. zeigen uns am deutlichsten, welche Massen von Kieselsäure jene kleinsten Lebewesen abzuscheiden vermögen. Auch gewisse Thiere können aus Wasser Kieselsäure abscheiden, besonders bestehen die Gerüstnadeln der meisten marinen Schwämme aus Kieselsäure, die sich in den an solchen organischen Resten reichen Feuersteinknollen der weissen Kreide besonders concentrirt hat.

Absatz von Eisenerzen[2]. Bei der Bildung des Raseneisensteins (auch Wiesenerz, Seeerz, Sumpferz genannt) spielt eine Fadenalge, Gallionella ferruginea, die das durch Zersetzung von löslichen Eisensalzen entstehende Eisen-

---

[1] Vergl. u. a W. H. Weed, Ueber die Bildung von Kieselsinter durch die Vegetation von Thermalquellen. Amer. Journ. Sc. **37**, 414 1889. Ref. in Z. Kr. **19**, 640.

[2] Vergl. u. a. Sjögren, Ueber die Entstehung der schwedischen Eisenerzlager. Referat im N. Jb. 1893, II. 273.

hydroxyd in ihrem Körper aufzuspeichern vermag, eine gewisse Rolle, deren Umfang indessen zur Zeit nicht genau beurtheilt werden kann, da ein grosser Theil des den Raseneisenstein bildenden Eisenhydroxyds direkt durch Zersetzung der im Wasser gelösten Eisensalze entsteht. Das Eisenhydroxyd macht hierbei einen vollständigen Kreislauf durch, dessen Endergebniss eine Ansammlung von Eisenerz ist. Durch die vermodernden pflanzlichen Stoffe wird das überall im Boden verbreitete Eisenhydroxyd zu Oxydul reducirt, das als Carbonat, Sulfat oder vielleicht auch an irgend eine pflanzliche Säure (Quellsäure, Huminsäure und ähnliche) gebunden, im Wasser als einfaches Salz oder Doppelsalz fortgeführt wird; der des färbenden Eisengehaltes beraubte Boden ist gebleicht. Da, wo das Wasser mit Luft in Berührung kommt, wird das Eisenoxydul wieder oxydirt und fällt als wasserhaltiges Eisenoxyd nieder. So mag der Brauneisenstein entstanden sein, der oft die Klüfte im bunten Sandstein ausfüllt, der Eisenocker, der rings um manche Eisenquellen sich findet und so ist auch ein Theil des Raseneisensteins entstanden, während bei anderm Raseneisenstein wahrscheinlich noch die Lebensthätigkeit von Algen oder Bakterien mit ins Spiel kommt, durch die dem Wasser die lösende Kohlensäure und ein Theil des Eisens entzogen wird.

Bildung von Schwefel. Es ist bekannt, dass gewisse Algen (Beggiatoa, Oscillaria, Ulothrix) und Bakterien aus Sulfat-, z. B. Gyps-haltigen Lösungen Schwefel abscheiden können, und bei ihrer grossen Vermehrungsfähigkeit ist es nicht ausgeschlossen, dass sie mit der Zeit grosse Massen von Schwefel anhäufen können, gerade so wie andere niedere Pflanzen mächtige Lager von Kieselsäure schaffen. Plachud[1], der hierüber Versuche angestellt hat, glaubt sogar, dass Algen nur durch ihre Lebensthätigkeit im Stande wären, Sulfate zu Schwefel zu reduciren; abgestorbene organische Substanz soll eine solche Reduktion niemals bewirken können. Er meint daher, dass auch der meiste natürliche Schwefel durch solche Algen aus Gyps, mit dem er ja fast immer zusammen vorkommt, abgeschieden sei.

Neben den Algen werden wohl zweifellos auch die Schwefelbakterien zur Bildung von Schwefel beitragen, denn es weisen viele Erscheinungen darauf hin, dass auch bei Abwesenheit jener Algen bei dem Verwesungsprocess von Organismen, der zum Theil ja durch Bakterien vermittelt wird, Schwefelwasserstoff und Schwefel aus Sulfaten gebildet werden kann.

---

[1] E. Plachud, Recherches sur la formation des eaux sulfurées naturelles. C. r. **84**, 235. 1877. Sur la réduction des sulfates par les sulfuraires et sur la formation des sulfures métalliques naturels. C. r. **95**, 1363. 1882. Ferner: A Étard et L. Olivier, De la réduction des sulfates par les êtres vivants. C. r. **95**, 846. 1882. Weitere Literatur bei Arzruni, Z. Kr. **8**, 340. 1883. Ueber Schwefelbakterien vergl. u. a. Winngradsky, Botanische Zeitung 1887.

Bildung von Harzen und andern organischen Verbindungen. Die fossilen Harze, Bernstein und Retinit, sind durch den Lebensprocess der fossilen Pflanzen (Coniferen), auf denen und in denen sie sich zum Theil noch jetzt finden, ausgeschieden, die festen Kohlenwasserstoffe Scheererit, Fichtelit, Hartit, Könlit und andere, die in Braunkohlenlagern sich finden, sind wahrscheinlich durch Zersetzung der harzigen Bestandtheile des Holzes entstanden. Die Oxalsäure in den oxalsauren Salzen Whewellit ($CaC_2O_4.H_2O$) und Oxalit oder Humboldtin ($2FeC_2O_4.3H_2O$), die in Braunkohlen- und Steinkohlenlagern sich findet, war vielleicht schon durch den Lebensprocess der Pflanzen erzeugt, vielleicht ist sie auch erst aus der Zersetzung organischer Stoffe hervorgegangen. Letzteres gilt mit grösster Wahrscheinlichkeit von der Mellithsäure, die mit Thonerde den Mellit oder Honigstein ($Al_2C_{12}O_{12}.18H_2O$) bildet. Mellithsäure kann bei Oxydation von Kohle entstehen [1] und beim Zusammentreffen von Lösungen mellithsaurer Salze mit solchen von Aluminiumsalzen (Alaun und Haarsalz sind in Braunkohlen häufig) kann Honigstein sich bilden, wie die Versuche von C. Friedel und Balsohn (siehe oben S. 257) zeigen.

Bildung von Mineralsubstanzen durch den Verwesungsprocess von organischer Substanz [2].

Die Verwesung organischer, von Thieren oder Pflanzen stammender Substanz ist in Rücksicht auf die entstehenden Produkte mit einer Verbrennung zu vergleichen, zu der Sauerstoff nöthig ist. Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, Wasserstoff zu Wasser, Stickstoff zu Ammoniak oder Salpetersäure. Der Verwesungsprocess scheint jedoch keine direkte chemische Oxydation zu sein, sondern durch Bakterien vermittelt zu werden. So lange der Zutritt von Luft nicht gehindert ist, wird der Sauerstoff der Luft entzogen, bei gehindertem Luftzutritt dagegen wird er den Verbindungen entzogen, die mit den verwesenden Substanzen in Berührung kommen, also den benachbarten sauerstoffhaltigen Mineralien und ihren Lösungen; neben oder statt der oben genannten Zersetzungsprodukte bilden sich sauer reagirende Humusstoffe, die Humussäuren, die gleichzeitig lösend und reducirend wirken. Die Mineralien werden theilweise gelöst und erfahren hierbei eine Reduktion, die unter Umständen bis zur Abscheidung von gediegenen Metallen führen kann.

Je nach den Substanzen, die ihren Sauerstoff hergeben, sind die neu entstehenden Mineralien verschieden, aus Sulfaten entstehen Sulfide, Metalle oder Schwefel, aus Oxyden oder Hydroxyden entsteht Oxydul oder Oxydulcarbonat.

[1] Schulze, B. B. 4, 802 u. 806.

[2] Vergl. E. Ramann, Organogene Ablagerungen der Jetztzeit. N. Jb. X. Beil.-Band S. 119—166. 1895.

Bildung von Sulfiden. Am besten bekannt ist die Bildung von Eisensulfid in der Form von Schwefelkies und Markasit, die in Torfmooren, Kloaken und andern Orten, an denen organische Substanz bei mangelhaftem Luftzutritt verwest, häufig vor sich geht, und, wie das häufige Vorkommen von Schwefelkies und Markasit in Braunkohle, Steinkohle und als Versteinerungsmittel beweist, auch in früheren Erdperioden stattgefunden hat. Dabei kann Eisensulfid entweder direkt aus Eisenvitriol hervorgehen oder indirekt aus einem löslichen Eisensalz, etwa kohlensaurem Eisenoxydul, und einem zu Sulfid reducirten Alkalisulfat gebildet werden. Die letztere Bildungsweise konnte u. a. G. Bischof beobachten, als er eine zuckerhaltige Lösung von Natriumsulfat und kohlensaurem Eisenoxydul in gut verschlossenen Krügen mehrere Jahre lang aufbewahrt hatte. Beim Oeffnen entwickelte sich aus allen ein mehr oder weniger starker Geruch nach Schwefelwasserstoff und der Boden war mit einem schwarzem Pulver, das durch Analyse als FeS_2 bestimmt werden konnte, bedeckt. Aus dem Auftreten von Schwefelwasserstoffgeruch ist zu schliessen, dass das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium reducirt war, das dann das Eisensalz als Schwefeleisen fällte.

Ein schönes Beispiel für eine derartige Bildungsweise von Schwefelkies hat Forchhammer an der Küste der Insel Bornholm beobachtet, wo faulende Fucusarten mit einer eisenhaltigen Quelle in Berührung kommen. Die Fucusarten enthalten viel schwefelsaures Salz, das durch den Fäulnissprocess reducirt wird, und schliesslich Schwefelwasserstoff liefert. Durch ihn wird das Eisen der Eisenquelle, die in eine kleine Bucht der See sich ergiesst, als Schwefeleisen gefällt, das als Eisenkies alle Geschiebe auf dem Meeresgrund mit einer schönen gelben Rinde überzieht[1]. Ueberhaupt scheint sich Eisensulfid sehr häufig auf dem Boden der See auf ähnliche Weise zu bilden und die blaue Farbe des sogenannten Blauschlammes wird dem fein vertheilten Eisensulfid zugeschrieben[2]. Wenn die gelösten Eisensalze nicht hinreichen, um den Schwefel zu binden, und wenn zugleich Sauerstoff fehlt, so entstehen aus den Sulfaten des Meerwassers grössere Anhäufungen von Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide, wie z. B. in den Tiefen des Schwarzen Meeres. Aber nicht nur aus Sulfaten kann beim Fäulnissprocess von Organismen Schwefelwasserstoff entstehen, sondern es können auch die complicirten Schwefelverbindungen der organischen Substanz bei ihrem Zerfall direkt Schwefelwasserstoff liefern.

Andere recente Bildungen von Schwefeleisen sind in Torfmooren und an andern Orten vielfach beobachtet worden. In Torfmooren bei Franzensbad in

---

[1] G. Bischof, Lehrb. der chem. Geologie. 1. Aufl. I, 925. 1847.
[2] J. Walther, Einleitung in die Geologie (Lithogenesis der Gegenwart) S. 661.

Böhmen findet man nach H. Loretz[1] in 4—5 Fuss Tiefe ganze Lager von Schwefelkies und Markasit, die sich um Torfpflanzen gebildet haben und, wie er weiter ausführt, durch Einwirkung der vermodernden organischen Stoffe auf Eisenvitriol entstanden sind. Ein gleiches Vorkommen von Markasit hat in neuerer Zeit E. Palla[2] aus dem Moor von Marienbad beschrieben, dessen Wasser sich durch seinen Gehalt an Eisenvitriol und Gyps auszeichnen soll. Ebenso wie durch Vermoderung von Pflanzen, kann natürlich auch durch die Verwesung von Thieren Schwefelkies und Markasit aus Eisenvitriol entstehen[3] und man wird daher nicht irre gehen, wenn man dem in Braunkohle und Steinkohle, bituminösen Thon und Schiefer vorkommenden Schwefelkies und Markasit eine ähnliche Entstehungsweise zuschreibt.

Auf analoge Weise können auch andere Sulfide entstehen; so hat man seiner Zeit in einem Bleibergwerk östlich vom Siebengebirge auf altem Grubenholz einen Sinter gefunden, der zum grossen Theil aus Schwefelzink bestand, ausserdem Kieselsäure, Thonerde u. s. w., Wasser und etwas Schwefelcadmium enthielt. Das Schwefelzink ist hier unzweifelhaft aus Zinkvitriol der Grubenwässer entstanden und entweder durch den bei Fäulniss des Grubenholzes gebildeten Schwefelwasserstoff ausgefällt, oder durch die reducirende Wirkung des faulenden Grubenholzes abgeschieden[4].

Eine ähnliche Entstehung haben wahrscheinlich die im Kupferschiefer in fein vertheiltem Zustand auftretenden Kupfererze wie Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz. Es ist wohl anzunehmen, dass in das Meeresbecken, auf dessen Boden der später zu Schiefer verhärtete Thonschlamm sich absetzte, aus irgend einer Quelle Lösungen von Kupfer- und Eisenvitriol sich ergossen, die den Tod der Organismen herbeiführten, und dass durch die verwesende organische Substanz die Sulfate zu jenen Sulfiden oder Sulfosalzen reducirt wurden. Dasselbe gilt für den bei Frankenberg in Hessen als Versteinerungsmittel von Cupressites Ullmanni auftretenden Kupferglanz. In ähnlicher Weise ist nach Ansicht mancher das Erzlager des Rammelsberges bei Goslar entstanden. Die Erze, dichter Kupferkies, Schwefelkies, Bleiglanz und Zinkblende wechsellagern hier mit Thonschiefer und sind wie dieser gefaltet, was auf gleichzeitige Entstehung hindeutet. Es wird angenommen, dass in das Meeresbecken, auf dessen Boden der Schlamm des Thonschiefers sich absetzte, aus irgend einer Quelle Sulfatlösungen sich ergossen, die durch verwesende organische Substanz zu jenen Verbindungen reducirt wurden.

[1] N. Jb. 1863. 661.
[2] N. Jb. 1887, II. 5.
[3] Nach Bakewell überzogen sich Mäuse, die in einer Flasche mit Eisenvitriollösung lagen, mit kleinen Schwefelkieskrystallen. (Fuchs, Die künstlich dargestellten Mineralien. S. 55.)
[4] G. Bischof 1, 559.

Woher das Erz stamme, lässt sich nicht mit Sicherheit ausmachen, am wahrscheinlichsten rührt es aus dem aufgelösten und fortgeführten eisernen Hut eines benachbarten, jetzt verschwundenen Ganggebirges her[1]. Eine gleiche Entstehungsweise wird von Klockmann den spanisch-portugiesischen Kieslagern von Rio Tinto und andern Orten zugeschrieben.

Nach den sehr ausgedehnten Untersuchungen von Vogt[2] dagegen sind die Kiese des Rammelsberges und sehr viele norwegische Kieslager, die durchgängig mit Saussuritgabbro verknüpft sind, als später eingedrungene Massen aufzufassen und ihre Bildungsweise muss mit eruptiven Processen in Verbindung stehen, die Stoffe sind diesen Kieslagern durch eruptive Thätigkeit zugeführt und die Kiese sind durch pneumatolytische Processe entstanden, ähnlich wie die früher (S. 295) beschriebenen.

Etwas anders als die Bildung dieser Sulfide aus Sulfaten, aber doch sehr ähnlich, ist die Bildung von Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz und Fahlerz auf alten römischen Bronzemünzen und Geräthschaften zu erklären. Man hat Metallstücke mit solchen Neubildungen in der Nähe von verschiedenen Thermen, besonders in Frankreich bei Plombières, Bourbonne les Bains und andern Orten gefunden und verdankt ihre Untersuchung besonders A. Daubrée. Die Entstehung der Neubildungen ist so zu erklären, dass zunächst Alkalisulfate durch faulende Stoffe reducirt wurden und das Reduktionsprodukt oder der aus seiner Umsetzung mit Wasser entstandene Schwefelwasserstoff die Metalle in die Schwefelverbindungen übergeführt hat. Dass dieser Process sehr langsam vor sich gegangen sein muss, geht daraus hervor, dass die Neubildungen zum Theil gut krystallisirt waren.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man schliessen, dass die in den Sedimentgesteinen vorkommenden Sulfide, soweit sie gleichfalls Sedimente sind, zum Theil durch Reduktion aus Sulfaten, zum Theil durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus irgend welchen Lösungen entstanden sind; organische Substanz, welche durch ihre Verwesung reducirend wirkt oder den Schwefelwasserstoff liefert, ist oder war in allen Sedimentgesteinen zur Genüge vorhanden. So kann man mit Groddeck[3] annehmen, dass der Bleiglanz im Sandstein von Commern, das sogenannte Knottenerz, der Kupferglanz in den permischen Sandsteinen Russlands, der Antimonglanz in den bituminösen Schichten von Arnsberg, der mit Bitumen gemengte Zinnober von Idria durch die faulende organische Substanz aus Lösungen abgeschieden sind.

Die Bildung von gediegenen Metallen auf diesem Weg ist nur in beschränktem Umfang beobachtet worden. So hat man wiederholt in Kupfergruben und in Grubenholz metallisches Kupfer gefunden, das nach seinem Vorkommen kaum anders als aus einer Lösung von Kupfervitriol durch das

---

[1] Vergl. F. Klockmann, Z. g. G. 1893. S. 283.
[2] J. H. L. Vogt, Zeitschr. für prakt. Geologie 1894. S. 41, 117, 173.
[3] Die Lehre von den Lagerstätten der Erze. Leipzig 1879. S. 302.

faulende Holz abgeschieden sein kann. In ähnlicher Weise mag das gediegene Kupfer entstanden sein, das im Kupferschiefer als feiner Anflug auf den Schuppen der versteinerten Fische oder auch in fein dendritischen Formen auf den Schichtflächen sich findet. Es ist aber nicht zu vergessen, dass die Reduktion auch durch leicht oxydirbare gelöste Verbindungen bewirkt werden kann.

Bildung von Schwefel. Wir haben schon an anderer Stelle darauf hingewiesen, dass man annimmt, ein Theil des mit Gyps zusammen vorkommenden Schwefels sei aus Gyps entstanden. Durch die Verwesung der im Gyps enthaltenen organischen Substanz werde der Gyps zu Calciumsulfid (CaS) oder Calciumsulfhydrat ($Ca(SH)_2$) reducirt, woraus durch Kohlensäure und Wasser Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff entstünde, etwa nach der Gleichung:

$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff werde in Berührung mit Luft zersetzt und liefere Schwefel. Die Entstehung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff ist ein an vielen Orten zu beobachtender Vorgang; schwierig dagegen ist es, die Herkunft des Schwefelwasserstoffs befriedigend zu erklären, wenn man ihn nicht als vulkanisches Produkt betrachten will (S. 364), was doch gewiss nur in beschränktem Grade zutreffend wäre. Es lässt sich nicht leugnen, dass der verbreiteten Annahme, er entstände aus Gyps, einige Bedenken gegenüberstehen. Der Gyps, aus dem der Schwefel stammen soll, müsste tiefer liegen als der Gyps, in dem der Schwefel sich jetzt findet, denn der eine Process, die Reduktion des Gypses, schliesst den andern, die Oxydation des Schwefelwasserstoffs, aus. Deshalb hat Mottura für den sicilischen Schwefel angenommen, er stamme aus einem älteren untermiocänen Gyps, der in Berührung mit Algen und Fucoiden reducirt worden sei; das Reduktionsprodukt, Calciumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff, sei in Wasser gelöst in die oberen Schichten befördert worden. Ein anderes Bedenken liegt darin, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, Gyps durch abgestorbene organische Substanz zu reduciren (vergl. oben S. 384). Es müssten daher in der Natur noch irgendwelche unbekannte Umstände mitwirken, welche eine solche Reduktion ermöglichen. Nach der Ansicht von Ochsenius[1] entsteht der Schwefelwasserstoff überhaupt nicht aus Gyps, sondern aus Magnesium- oder Natriumsulfat, es hält aber schwer, diese Ansicht mit dem, was in der Natur beobachtet werden kann, in Einklang zu bringen.

Bildung des Natronsalpeters. Der Natronsalpeter findet sich in mächtigen Lagern in dem regenlosen Gebiet des nördlichen Chile und ist begleitet von Steinsalz, Natriumcarbonat und vielen andern Salzen, die zum grössten Theil auch unter den Abraumsalzen auftreten, enthält ausserdem

[1] Zeitschr. für prakt. Geologie I, 224. 1893.

geringe Mengen von Jod, so dass die Mutterlaugen des Rohsalpeters zur wichtigsten Jodquelle geworden sind. Von den verschiedenen zur Erklärung der Entstehung des Natronsalpeters aufgestellten Hypothesen nennen wir die von C. Ochsenius[1]. Er nimmt an, dass in diesen Gebieten Chlornatrium-reiche Mutterlaugensalze vorhanden gewesen seien, die vielleicht aus höher gelegenen Steinsalzlagern stammten. Ihr Chlornatrium sei durch Kohlensäure, die in den vulkanischen Gebieten der Anden massenhaft ausgehaucht wird, in Natriumcarbonat umgewandelt. In dieses Salzgemisch sei dann durch die herrschenden Westwinde von den gegenüberliegenden Guanoinseln Ammoniakguano eingeweht, dessen stickstoffhaltige organische Substanz sei unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt worden und habe, durch das Zwischenstadium des Ammoniak hindurchgehend, die Säure gebildet, welche auf Natriumcarbonat wirkend Natriumnitrat gab.

In ähnlicher Weise mag der an manchen Orten im Erdboden sich bildende Kalisalpeter entstanden sein. Die stickstoffhaltige organische Substanz besteht auch hier aus thierischen Abfällen.

In Kalkhöhlen auf Ceylon und an anderen Orten, in denen sich Heerden von Fledermäusen aufhalten, ist auf die gleiche Weise Kalksalpeter, CaN_2O_6, oder auch MgN_2O_6 entstanden.

Bildung von Phosphaten (Guano-Mineralien). In dem auf zahllosen Inseln abgesetzten Guano haben sich durch Zersetzung und Auslaugung allerhand Verbindungen gebildet, die zu den Mineralien gezählt werden. Es sind dies besonders die Ammoniaksalze Teschemacherit $(NH_4)HCO_3$, Oxammit $(NH_4)_2C_2O_4$, Mascagnin $(NH_4)_2SO_4$, Taylorit $5K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$, Stercorit oder natürliches Phosphorsalz $HNa(NH_4)PO_4,4H_2O$, Ammoniumphosphat $H(NH_4)_2PO_4$ und einige andere. Eine besondere Rolle spielen die Phosphate des Guanos auf den Koralleninseln. Indem sie, durch Wasser ausgelaugt, in die Tiefe dringen, kommen sie mit dem unterlagernden Korallenkalk in innigste Berührung und verwandeln ihn, von Spalten und Höhlungen aus vordringend, in phosphorsauren Kalk, der, meist dicht und mit Kalkcarbonat gemengt, doch manchmal zur Krystallisation gekommen ist und folgende Verbindungen zu unterscheiden gestattet: Brushit $HCaPO_4.2H_2O$, Metabrushit $H_2Ca_2P_2O_8.3H_2O$, Martinit $H_2Ca_5(PO_4)_4.{}^1/_2H_2O$ und andere. In derselben Weise giebt die in dem Korallenkalk enthaltene Magnesia Veranlassung zur Bildung von Magnesiaphosphaten wie Newberyit $HMgPO_4.3H_2O$, Hannayite $Mg_3P_2O_8.2H_2(NH_4)PO_4.8H_2O$ und Struvit $(NH_4)MgPO_4.6H_2O$.

Das letzte Salz, der Struvit, hat sich ausserdem in Kloaken in Hamburg

[1] Die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugensalzen. Stuttgart 1887. Ferner Z. g. G. **40,** 153—165. 1888 und **41,** 371. 1889.

und Homburg v. d. H. gefunden, wo ja alle zu seiner Bildung erforderlichen Bedingungen gegeben sind.

Mit einem andern sehr lehrreichen Beispiel hat uns in neuerer Zeit A. Gautier[1] bekannt gemacht. Im südwestlichen Theil des Départment Hérault in Südfrankreich finden sich im Nummulitenkalk viele Höhlen, unter denen die Minervagrotte am bekanntesten ist. Ihre Wände und die Decke bestehen aus Nummulitenkalk, der Boden aus devonischem, kieseligen Kalk, und er ist bedeckt von einem feinen, wenig sandigen Thon, in dem grössere und kleinere von der Decke gestürzte Blöcke von Nummulitenkalk liegen, und der ausserdem Knochen von recenten und diluvialen Säugethieren enthält und reich ist an Excrementen von Fledermäusen, die noch jetzt die Höhle bewohnen. Der Thon enthält Gypsknollen, Kalkconcretionen, Kalk- und Aluminiumphosphat, Fluorcalcium, Stickstoffverbindungen u. s. w. Die von der Decke herabgestürzten Blöcke bestehen aussen aus Brushit oder Metabrushit, während im innern der Nummulitenkalk noch deutlich zu erkennen ist. Im Thon findet sich eine Schicht einer sehr plastischen Masse, die hauptsächlich aus dem neuen Mineral Minervit, $Al_2P_2O_8.7H_2O$, besteht, das sich von den schon bekannten Aluminiumphosphaten Variscit, $Al_2P_2O_8.4H_2O$, Callainit ($5H_2O$) und Gibbsit ($8H_2O$) chemisch nur durch den Wassergehalt unterscheidet. Neben diesen beiden Phosphaten wurde in grösseren Mengen auch immer das dreibasische Calciumphosphat $Ca_3P_2O_8$ gefunden und alle waren mehr oder weniger reich an Fluorcalcium. Die Kalkphosphate sind auch hier unzweifelhaft durch die Einwirkung vom Zersetzungsprodukt der organischen Substanz auf den Kalkstein entstanden, und zwar wahrscheinlich vorzugsweise durch das bei der Verwesung entstandene Ammoniumphosphat:

$$CaCO_3 + H(NH_4)_2PO_4 = CaHPO_4 + (NH_4)_2CO_3.$$

Dass in der That durch die Einwirkung von Ammoniumphosphat auf Calciumcarbonat ein solches Calciumphosphat sich bildet, konnte Gautier experimentell nachweisen. Zu einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumphosphat wurde Kreide zugesetzt und das Gemisch wurde zur Beschleunigung der Reaktion in einem offenen Gefäss auf 85° erhitzt. Nach 24 Stunden bestand das Pulver aus 5·66 % Kreide, 11·28 % dreibasisch phosphorsaurem Kalk und 82·78 % nach der Formel des Metabrushit zusammengesetztem Phosphat.

In ähnlicher Weise wurde durch Zusammenbringen von gefällter Thonerde mit einer Lösung von Ammoniumphosphat eine Verbindung von der Zusammensetzung des Minervit erhalten. In jener Grotte ist das Mineral durch Einwirkung des Ammoniumphosphats auf Thon oder auf Hydrargillit entstanden.

Nach diesen Erfahrungen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass viele

[1] C. r. **116**, 928, 1022, 1171, 1271, 1491.

Phosphoritlager in ähnlicher Weise entstanden sind, wie die Kalkphosphate in den genannten Fällen, nur mit dem Unterschied, dass die Phosphorsäure nicht immer aus organischen Substanzen stammt, sondern aus andern Gesteinen; so sind die Phosphoritlager in dem Gebiet der untern Lahn aus Stringocephalenkalk entstanden, und die Phosphorsäure stammt aus benachbartem Apatit-haltigen Diabas. Phosphorite, die in der Gegend von Leipzig aufgefunden sind, und auch wohl manche andere, haben ihre Phosphorsäure wahrscheinlich aus verwesten Fisch- oder andern Thierresten bezogen, während ihr Kalk aus Kalkstein oder kalkhaltigen organischen Resten (Muscheln u. s. w.) stammt[1].

Die Bildung von Vivianit $Fe_3P_2O_8.8H_2O$ in Torfmooren, Knochen und Muschelschalen ist ebenfalls ohne Schwierigkeit zu erklären; die Phosphorsäure rührt von den verwesenden Thieren her, das Eisen wird in Lösung zugeführt. Meist ist solcher Vivianit erdig (Eisenblau), bisweilen aber auch schön krystallisirt, wie z. B. der von F. Becke[2] beschriebene, der sich in Säugethierknochen im Laibacher Torfmoor gebildet hatte, und der in Muschelschalen. A. Gautier[3] erhielt durch Einwirkung einer Lösung von Ammoniumphosphat auf suspendirtes Eisenspathpulver bei 83° ein Pulver, das sich chemisch nur durch den Wassergehalt ($Fe_3P_2O_8.6H_2O$) vom Vivianit unterschied.

Entstehung des Erdöles. Ueber die Entstehung des Erdöles gehen die Ansichten noch weit auseinander; die meisten Forscher theilen wohl die schon von Leopold von Buch ausgesprochene Meinung, dass das Erdöl aus abgestorbenen Thieren entstanden sei, und die Frage dreht sich wesentlich darum, durch welche Umstände so gewaltige Ansammlungen thierischer Reste herbeigeführt wurden, wie sie zur Bildung unserer Petroleumlager angenommen werden müssen, und wie es möglich sei, dass Thiersubstanz in Erdöl umgewandelt werde; den natürlichen Verhältnissen trägt wohl am meisten Rechnung die Ansicht, die von C. Engler[4] vertreten wird, und die sich auf seine Versuche über die Darstellung des Erdöles stützt. Durch Destillation einer grösseren Menge von Fett unter 20—25 Atmosphären Druck und einer Temperatur von 365—420° erhielt er ein Oel, das die wesentlichen Bestandtheile des Erdöles enthält und demnach als „künstliches Rohpetroleum“ bezeichnet werden kann; dieses Oel bildete sich, ohne dass ein nennenswerther Rückstand von Kohle blieb. Es ist somit keinem Zweifel unterworfen, dass sich aus thierischen Fetten Petroleum ohne Ausscheidung von Kohle bilden kann. Da sich aus den unverwesten Thieren durch Destillation sehr stickstoffreiche Oele bilden, das natürliche Erdöl aber fast vollständig frei von Stickstoff ist, wäre anzunehmen,

[1] H. Credner, Ref. in Zeitschr. f. prakt. Geologie 1895. Novemberheft, S. 462.
[2] T. M. M. 1877. S. 311.
[3] C. r. **116**, 1493. 1893.
[4] Die Entstehung des Erdöles. „Chemische Industrie“ Jahrg. 1895, S. 1—40.

dass aus den Thierleibern zuerst durch Fäulniss die stickstoffhaltigen Substanzen entweichen, während die widerstandsfähigen Fette zurückbleiben und später, wenn die Verhältnisse danach sind, unter Druck und bei erhöhter Temperatur in Erdöl umgewandelt werden.

Es bliebe nun noch die andere Frage zu beantworten: Wie sollen die Massengräber von Thierleibern entstanden sein, aus deren Fett sich später unsere Erdöllager gebildet haben? Auch darüber gehen die Ansichten auseinander. Nach der von Zaloziecki[1] aufgestellten Hypothese, zu deren Gunsten sich auch Engler ausspricht, wird die Ansammlung von Massen von Thierleichen auf Meeresströmungen zurückgeführt, durch welche die Reste mariner Organismen immer wieder an derselben Stelle von Küstenstrichen angeschwemmt, mit Sand und Schlamm überdeckt und so der Aufzehrung und Oxydation entzogen wurden. Je länger dieser Vorgang andauert, desto massenhafter sind die gebildeten Ablagerungen, welche schliesslich durch Hebungen des Festlandes oder durch weitere Anschwemmungen ausser Bereich des Meeres gelangen können, worauf der Zersetzungsprocess, der bei der Länge der für den Hebungsvorgang u. s. w. nöthigen Zeit jedenfalls vorher schon über das Stadium der Zersetzung des stickstoffhaltigen Theils der Thiersubstanz hinausgegangen sein muss, sich weiter fortsetzt. C. Ochsenius[2] vertritt die Ansicht, dass die Thiere durch einen Erguss von Mutterlaugen getödtet seien und führt neuerdings zur Bestätigung derselben an, dass es Heusler[3] gelungen sei, das Engler'sche Produkt durch Destillation mit Aluminiumchlorid in Verbindungen überzuführen, die als wesentliche Bestandtheile der Erdöle bekannt sind.

Engler fasst den ganzen Enstehungsprocess des Erdöles folgendermaassen zusammen: Bildung von Massengräbern mariner Fauna (in seltenen Fällen auch von Süsswasserthieren), Vermischung und Ueberlagerung mit Sand und Schlamm (Kalk, Thon), weitere Bildung darüber abgelagerter Sedimentärgesteinsschichten, daneben oder schon vorher Fäulniss der stickstoffhaltigen Thiersubstanz, Ausscheidung der freien Fettsäuren aus den zurückgebliebenen Fettresten, worauf nach stattgehabter Hebung der Ufer oder Becken, beziehungsweise auch Senkung derselben, unter der Wirkung von Druck allein oder unter Mitwirkung von Wärme, also je nach lokalen Verhältnissen unter verschiedenen Bedingungen, der Umwandlungsprocess in Erdöl vor sich ging.

[1] Dingler, Polytechn. Journal 1891, Bd. 280, S. 5.
[2] Chemiker-Zeitung 1891, **15,** 935 u. 1735; 1892, **16,** 1180; 1896, **20,** Nr. 39. Die Natur, 1896, 245 (24. Mai).
[3] Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1896, Heft 1, 3 u. 4.

Siebenter Theil.

Die Verwitterung der Mineralien.

I. Allgemeine Bemerkungen.

Einfache und complicirte Verwitterung. Verwitterung nennen wir jede Veränderung, die die Mineralien an der Erdoberfläche durch wässerige Lösungen erfahren. Sind die wirksamen Bestandtheile der Lösungen die überall verbreiteten Stoffe Kohlensäure, Sauerstoff und das Wasser selbst, so pflegt man die nur durch diese, die sogenannten Atmosphärilien hervorgerufenen Veränderungen mit J. Roth als einfache Verwitterung, dagegen die durch Lösungen von Salzen oder andern Stoffen bewirkten Veränderungen der Mineralien als complicirte Verwitterung zu bezeichnen. Die Produkte der einfachen Verwitterung sind hauptsächlich Oxyde, kohlensaure und wasserhaltige Verbindungen, die der complicirten Verwitterung können allen Mineralklassen angehören.

Wässerige Lösungen sind überall in der Erdkruste vorhanden und die Verwitterung der Mineralien ist in gleicher Weise eine allgemein verbreitete Erscheinung. Viel seltener und immer nur auf kleinen Raum beschränkt sind die Veränderungen, welche die Mineralien durch vulkanische Exhalationen erleiden. Der Angriff ist hier meist ein sehr energischer und führt in kurzer Zeit die Zerstörung des Minerals herbei; man nennt diesen Vorgang Zersetzung. Wir haben sie abgetrennt von den Verwitterungsvorgängen bereits früher betrachtet (S. 290).

Ein Beispiel für einfache Verwitterung ist die Umwandlung von Eisenspath in Brauneisenstein, bewirkt durch Wasser, das Kohlensäure und Sauerstoff enthält; die Kohlensäure im Wasser wirkt lösend, der Sauerstoff oxydirend und es entsteht so aus dem Eisenoxydulcarbonat ($FeCO_3$) wasserhaltiges Eisenoxyd ($2 Fe_2O_3 . 3 H_2O$). Ein Beispiel für complicirte Verwitterung ist die Umwandlung von Gyps in Kalkspath oder Aragonit, bewirkt durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron. Natriumsulfat geht in Lösung und Calciumcarbonat bleibt an Stelle von Gyps zurück, und zwar je nach Zusammensetzung der Lösung als Kalkspath, meist aber wohl als Aragonit, da bei der Umwandlung auch Calciumsulfat in Lösung gehen wird, das, wie wir gesehen haben, die Bildung von Aragonit befördert.

Die Anzeichen beginnender Verwitterung sind sehr mannigfaltig und je nach der Natur des Minerals und der Beschaffenheit der Lösung, die die Ver-

witterung herbeiführt, verschieden. Die Oberfläche der Krystalle bedeckt sich mit Aetzfiguren, kleinen regelmässigen Vertiefungen, die immer auf eine stattgefundene Lösung hinweisen; sie sind an Gyps, Aragonit, Bergkrystall, Flussspath, Topas, Schwerspath und andern Mineralien nicht selten zu beobachten. Lässt sich durch Versuche nachweisen, dass die Form der Aetzfiguren an einem Mineral von der Natur des Lösungsmittels abhängt, so lässt sich umgekehrt aus der Form der natürlichen Aetzfiguren eines Minerals auf die Stoffe schliessen, welche in den Lösungen vorhanden waren. Auf den Krystallflächen wasserhaltiger Mineralien erscheinen manchmal Verwitterungsfiguren, entstanden durch Wasserverlust an einzelnen Punkten, oder die Krystalle werden trüb und zerfallen zu Pulver. Mit fortschreitender Verwitterung werden die Krystallflächen rauh, gefurcht, löcherig, die Kanten und Ecken werden abgerundet, oder es treten an ihnen kleine andere Flächen, die Prärosionsflächen, auf[1]. Schliesslich bekommen die Krystalle ein charakteristisches zerfressenes Aussehen und sind nur noch die Ruinen der ehemaligen Form. Besonders häufig ist die Verwitterung von einer Farbenänderung begleitet, die immer eine chemische Aenderung anzeigt. Es tritt namentlich häufig gelbe, rothe, braune oder schwarze Färbung ein durch Bildung von Oxyden und Oxydhydraten des Eisens und Mangans aus Oxydulverbindungen. Oder es werden dunkle, graue oder schwarze Mineralien, die ihre Färbung organischer Substanz verdanken, gebleicht, indem die organische Substanz oxydirt und als Kohlensäure entfernt wird. Wasserfreie Mineralien lassen die beginnende Verwitterung oft durch einen kleinen Wassergehalt erkennen, jedoch deutet eine kleine Menge Wasser, die beim Glühen austritt, nicht immer auf Verwitterung, kann vielmehr in dem Mineral chemisch gebunden sein. Dasselbe gilt für einen kleinen Gehalt an Kohlensäure, der allerdings meist begonnene Verwitterung anzeigt. Sehr charakteristische Merkmale der Verwitterung sind Neubildungen, die sich in der Nähe der verwitternden Mineralien ansiedeln, wie Kalkspath in Gesteinen mit kalkhaltigen Silicaten, Malachit und Kupferlasur in der Nähe von Kupfermineralien, Weissbleierz um Bleiglanz, Anflüge von Kobalt- und Nickelblüthe über Speiskobalt und Chloanthit, Ausblühungen von Eisenvitriol an Eisenkies u. s. w.

Verhalten der Mineralien gegen die Atmosphärilien. Den Atmosphärilien und Lösungen, welche die Verwitterung der Mineralien herbeiführen, wird an der Erdoberfläche durch mancherlei Erscheinungen vorgearbeitet und der Weg zu den Mineralien gebahnt. Auf den kahlen Felsen der hohen Berge, die wegen ihrer Steilheit weder das Wasser noch den Schnee halten, siedeln sich nitrificirende Organismen an, die in das feste Gestein eindringen

[1] Vergl. oben S. 83.

und es allmählich auflockern[1]. Das aufgelockerte Gestein kann nun Wasser halten; das Wasser gefriert und wirkt seinerseits auflockernd, bis die losen Massen vom Wind oder Wasser in die Tiefe geführt werden. Hier kommt die Thätigkeit höherer und niederer Organismen zur Geltung und führt im Verein mit den Atmosphärilien den Beginn der Verwitterung herbei, und das Wasser, das durch den Humus hindurchgesickert ist, ist schon zu einer verdünnten Lösung geworden, von deren Bestandtheilen namentlich die Kohlensäure lösend, die Humussäuren gleichzeitig lösend und reducirend, der Sauerstoff oxydirend wirken (S. 316).

Die Lösungen finden in dem lockeren Grus, in den Klüften und feinen Haarspalten der festen Gesteine den Weg zu den Mineralien bis tief hinein in die Erdkruste. Die Gesteine werden durchfeuchtet und die Mineralien darin sind ununterbrochen mit den Lösungen in Berührung, die denn in mannigfaltigster Weise Veränderungen hervorrufen, um so schneller, je grösser die Berührungsfläche des Minerals mit der Lösung, und je höher die Temperatur ist. Jede derartige Veränderung hat zur Voraussetzung, dass Bestandtheile von dem Mineral in Lösung gehen, sei es nun, dass sie mit der Lösung fortgeführt werden, oder sich mit Bestandtheilen der Lösung zu neuen Mineralien verbinden, die an Stelle der alten sich ausscheiden. Ehe wir daher einen Versuch machen können, den Verlauf der Vorgänge zu verfolgen, müssen wir uns mit der Löslichkeit der Mineralien in reinem, besonders aber in kohlensäurehaltigem Wasser bekannt machen.

Löslichkeit in reinem Wasser. In reinem Wasser sind fast alle Mineralien ganz oder theilweise löslich, manche verhältnissmässig leicht[2], andere nur sehr schwer, so dass sie in der Regel als unlöslich bezeichnet werden; aber schon die alkalische oder saure Reaktion, die viele nach Befeuchtung mit Wasser geben[3], ist ein Beweis, dass Spuren von ihrer Substanz in Lösung gegangen sind. Um die Löslichkeit solcher Mineralien direkt nachzuweisen, hat C. Dölter[4] das fein geschlämmte Pulver mit Wasser in verschlossenen Glasröhren oder Flintenläufen mehrere Wochen lang auf 80° oder höher erhitzt; in dem Pulver von löslichen Krystallen bilden sich durch Lösung und Wiederausscheidung kleine Kryställchen, und in der Lösung lassen sich immer Spuren der Substanz erkennen. Auf diese Weise hat er gefunden, dass *Antimonglanz*, *Eisenkies*, *Bleiglanz*, *Zinkblende*, *Arsenkies*, *Kupferkies*, *Bournonit*, *Eisenglanz*, *Zinnstein*, *Rutil*, *Nephelin*, *Anorthit*, *Chabasit*, *Heulandit*, *Natrolith*, *Skolezit* und *Apophyllit* in destillirtem

[1] Muntz, Sur la décomposition des roches et la formation de la terre arable. C. r. **110**, 1370—1372.
[2] Ueber diese siehe oben S. 25.
[3] Siehe oben S. 27.
[4] T. M. M. **11**, 319—330. 1890. Vergl. auch oben S. 256.

Wasser löslich sind. G. A. Binder[1] hat nach derselben Methode die Löslichkeit von *Markasit*, *Buntkupfererz*, *Kupferglanz*, *Manganit*, *Flussspath*, *Zinnober*, *Rothkupfererz*, *Kryolith* und *Pleonast* feststellen können.

Wenn *Korund* mit destillirtem Wasser längere Zeit auf 225—235° erhitzt wird, so nimmt er bis zu 5·14 % Wasser auf, woraus hervorgeht, dass das gegen Mineralsäuren so widerstandsfähige Mineral schon durch reines Wasser angegriffen wird[2].

Auch die meisten der von den Gebrüdern Rogers auf ihre Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser untersuchten Silicate[3] werden schon von reinem Wasser angegriffen. Ihrer Löslichkeit nach folgen sich nach Versuchen von E. W. Hoffmann[4]: *Talk*, *Chlorit*, *Olivin*, *Vesuvian*, *Kaliglimmer*, *Epidot*, *Magnesiaglimmer*. Von dem am leichtesten löslichen Talk gebraucht ein Theil ungefähr 115000 Theile Wasser zur Lösung, während ein Theil Magnesiaglimmer erst von 340000 Theilen Wasser gelöst werden kann. Manche von ihnen, z. B. Talk, scheinen ohne Zersetzung in Lösung zu gehen, wenigstens hatte die ausgelaugte Substanz sehr nahezu dieselbe Zusammensetzung, wie die noch nicht mit Wasser behandelte.

Um die Wirkung von reinem Wasser auf Kalifeldspath zu prüfen, liess Daubrée[5] Feldspath in einem mit Wasser angefüllten Cylinder durch Rotation zerreiben; nach Beendigung des Versuches enthielt das Wasser beträchtliche Mengen von Kali und Kieselsäure, ein Beweis, dass der Feldspath durch bewegtes reines Wasser merklich angegriffen wird.

Am genauesten lässt sich die Löslichkeit schwer löslicher Körper in Wasser durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögen vermitteln. Diese Methode haben F. Kohlrausch und F. Rose[6], und gleichzeitig mit ihnen A. F. Hollemann[7] angewandt; nach den Versuchen der ersteren lösen sich bei 15° in einem Liter Wasser von:

AgCl	1·7 mg	AgBr	0·4 mg	AgJ	0·1 mg
Hg_2Cl_2	3·7 „	HgJ_2	0·5 „	Flussspath	14 „
$BaSO_4$	2·6 „	Schwerspath	2·9 „	$SrSO_4$	99 „ [8]
Gyps	2070 „	$BaCO_3$	24 „	$CaCO_3$	13 „
Aragonit	15 „	$SrCO_3$	10 „ [9]	$PbCrO_4$	0·2 „
		$Mg(OH)_2$	9 „		

[1] T. M. M. **12**, 332—343. 1892.
[2] Thugutt, Mineralchem. Studien, Dorpat 1891.
[3] Vergl. folgende Seite.
[4] Untersuchungen über den Einfluss von gewöhnlichem Wasser auf Silicate. Dissert. Leipzig 1882.
[5] Experimentalgeologie S. 206.
[6] Zeitschr. für phys. Chemie **12**, 162—166. 1893.
[7] Ebenda **12**, 125—139. 1893.
[8] Nach A. F. Hollemann; 1 Theil $SrSO_4$ löst sich bei 16·1° in 10·070 Theilen Wasser.
[9] Nach A. F. Hollemann; 1 Theil $SrCO_3$ löst sich bei 8·8° in 121·760 Theilen Wasser, bei 24·3° in 91·468 Theilen Wasser.

Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser. Kohlensäurehaltiges Wasser wirkt stärker ein als destillirtes und löst grössere Mengen, jedoch gehen die Bestandtheile oft nicht in demselben Verhältniss in Lösung, in dem sie in dem Mineral verbunden sind; etwaige Neubildungen haben dann meist eine andere Zusammensetzung als das ursprüngliche Mineral. Vor allen andern Mineralien sind besonders die Carbonate in Wasser, das Kohlensäure enthält, viel leichter löslich als in reinem Wasser. Während sich in 10.000 Theilen reinen Wassers nur 0.13 Theile Calciumcarbonat lösen, vermögen 10.000 Theile mit Kohlensäure gesättigten Wassers ungefähr 10 Theile Calciumcarbonat zu lösen. Kieselzinkerz, das in reinem Wasser noch viel weniger löslich ist als $CaCO_3$, wird von kohlensäurehaltigem Wasser merklich gelöst. Nach Versuchen von Cossa lösen bei ca. 18° und einfachem Atmosphärendruck 10.000 Theile mit Kohlensäure gesättigten, sonst reinen Wassers:

Kalkspath	$CaCO_3$	10—12 Theile	Eisenspath	$FeCO_3$	7·2 Theile
Magnesit	$MgCO_3$	1·15 „			
Dolomit	$CaMgC_2O_6$	3·10 „	Mesitin	$MgFeC_2O_6$	0·75 „

Nach Lassaigne lösen bei 10° und einfachem Atmosphärendruck 10 000 Theile mit Kohlensäure gesättigten Wassers 17 Theile Baryumcarbonat und 12 Theile Strontiumcarbonat[1]. Während durch Druck die Löslichkeit der Carbonate, wie wir gesehen haben, sehr erheblich gesteigert wird, wird sie durch höhere Temperatur vermindert (vgl. oben S. 90 und S. 88).

Silber ist als $AgHCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser noch leichter löslich als Calciumcarbonat[2].

Die Gebrüder Rogers haben fein gepulverte Mineralien zur Prüfung auf ihre Löslichkeit auf einem Filter mit Wasser behandelt, das mit Kohlensäure gesättigt war, und haben so für folgende Mineralien Löslichkeit nachweisen können[3]: *Kalifeldspath*, *Natronfeldspath*, *Sanidin*, *Labrador*, *Glimmer*, *Leucit*, *Turmalin*, *Augit*, *Kokkolith*, *Hypersthen*, *Hornblende*, *Strahlstein*, *Asbest*, *Olivin*, *Serpentin*, *Chlorit*, *Speckstein*, *Talk*, *Prehnit*, *Axinit*, *Skolezit*, *Mesotyp*, *Analcim*, *Epidot* und *Chalcedon*. Die meisten davon werden schon von reinem Wasser angegriffen.

R. Müller[4] hat später die durch Behandlung mit kohlensäurehaltigem Wasser unter 3—4 Atmosphären Druck in Lösung gehenden Bestandtheile quantitativ zu bestimmen versucht und die folgenden Resultate erhalten.

Von 100 Theilen der untersuchten Mineralien waren in Lösung gegangen:

---

[1] Vergl. J. Roth, Chemische Geologie I, 53.
[2] Nach Chr. A. Münster, citirt nach Vogt, Zeitschrift f. praktische Geologie 1895, 481.
[3] Vergl. Bischof, Chemische Geologie. 2. Aufl. Bd. I. S. 215.
[4] T. M. M. 1877. S. 25.

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	P_2O_5	FeO	Procente der angewendeten Menge
Adular	0·1552	0·1368	1·3527	—	—	Sp.	—	Sp.	0·328
Oligoklas	0·237	0·1713	Sp.	2·367	—	3·213	—	Sp.	0·533
Hornblendefels	0·419	Sp	—	Sp.	Sp.	8·528	—	4·829	1·536
Magneteisen	—	—	—	—	—	—	—	0·942	0·307
Moroxit	—	—	—	—	—	1·696	1·417	—	1·529
Apatit	—	—	—	—	—	2·168	1·822	—	2·018
Olivinfels	0·873	—	—	CuO Sp.	1·291	Sp.	—	8·733	2·111
Serpentin	0·354	Sp.	—	—	2·649	—	—	1·527	1·24

Es geht hieraus hervor, dass von den Bestandtheilen der Mineralien verhältnissmässig am meisten Kalk und Eisenoxydul, am wenigsten Thonerde und Kieselsäure durch kohlensäurehaltiges Wasser ausgelaugt werden. Adular widersteht den zersetzenden Einflüssen des kohlensäurehaltigen Wassers bedeutend länger als Oligoklas, Hornblende wird leichter zersetzt als Feldspath, Magneteisen wird von den untersuchten Mineralien am wenigsten, Olivin am stärksten durch kohlensäurehaltiges Wasser angegriffen und auch Serpentin wird noch leicht zersetzt.

Aus den mitgetheilten Beispielen können wir schliessen, dass die meisten Mineralien durch kohlensäurehaltiges Wasser angegriffen und verändert werden können. Berücksichtigen wir noch, dass durch gelösten Sauerstoff auch Oxydationsprocesse herbeigeführt werden können, so werden durch die Atmosphärilien etwa die folgenden Veränderungen der Mineralien hervorgerufen:

1) Einfache Auflösung. Wenn das Lösungsmittel verdunstet, ehe die Lösung mit andern Lösungen zusammen getroffen ist, scheidet sich aus ihr die gelöste Verbindung wieder ab, höchstens mit einem andern Wassergehalt als vorher.

Beispiele sind: Steinsalz, Gyps, Kalkspath. Durch Lösung in grossem Maassstab entstehen in Gypslagern die Gypsschlotten, -orgeln und -höhlen, auf Kalkfelsen die Karrenfelder. Durch Verdunstung des Lösungsmittels bilden sich Gypskrystalle in den Gypshöhlen, Tropfsteine von Kalkspath in den Kalkhöhlen.

2) Zerstörung des ursprünglichen Minerals durch die Atmosphärilien unter gleichzeitiger Bildung neuer Verbindungen, die entweder an Stelle des alten Minerals zurückbleiben oder in Lösung gehen. Indem sich Bestandtheile des Minerals mit solchen aus der Lösung: H_2O, CO_2, O, verbinden, entstehen Oxyde, Oxydhydrate, wasserfreie und wasserhaltige Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden, Alkalisilicate, Sulfate, Arseniate u. s. w.; auch Schwefelsäure (aus Schwefelkies), Arsensäure (aus Speiskobalt) und andere Säuren können entstehen, Kieselsäure wird frei und als Quarz, Chalcedon oder Opal ausgeschieden oder in Lösung fortgeführt. Dabei werden oft nur gewisse Be-

standtheile gelöst und ein gegen die Atmosphärilien widerstandsfähigeres Mineral bleibt zurück. Auf die reducirende Wirkung der im Boden oder Wasser verwesenden organischen Substanzen und der bei dem Verwesungsprocess gebildeten Humussäuren u. s. w. sei hier noch einmal hingewiesen (siehe oben S. 385). Aus Sulfaten können Sulfide, aus Oxyden Oxydulverbindungen entstehen u. s. w.

Verhalten der Mineralien gegen Lösungen. Fast in allen Fällen der einfachen Verwitterung gehen Bestandtheile des Minerals in Lösung, namentlich geben die überall verbreiteten Alkalisilicate an das Wasser Kieselsäure und Alkali ab, so dass dieses jetzt wirksame Alkalicarbonate und -silicate gelöst enthält. Diese neuen Lösungen können sofort ihren Angriff auf die benachbarten Mineralien richten und die Thätigkeit der Atmosphärilien wird unterstützt oder abgelöst durch die von Salzlösungen und es ist schwer, wenn nicht unmöglich, zu entscheiden, wo die einfache Verwitterung aufhört und die complicirte Verwitterung beginnt.

Den Verlauf der complicirten Verwitterung können wir nur in seltenen Fällen in allen Einzelheiten verfolgen; die Verwitterungsprodukte, soweit sie in fester Form zurückgeblieben sind, geben uns darüber nicht genügend Auskunft. Aufklärung darüber erhalten wir eher durch das Experiment, indem wir ermitteln, in welcher Weise Mineralien durch Lösungen, von denen wir annehmen können, dass sie auch in der Natur circuliren, verändert werden. Einige Beispiele dafür haben wir schon an anderer Stelle kennen gelernt, einige andere seien weiter unten zur Ergänzung noch genannt. Um bei dem Experiment eine merkbare Veränderung zu erzielen, wird häufig hohe Temperatur angewandt, nicht als ob man glaubte, dass bei den natürlichen Verwitterungsprocessen eine solche Temperatur geherrscht habe, sondern eben nur, um Veränderungen, die sich in der Natur bei geringerer Temperatur aber während langer Zeiträume abspielen, in kürzerer Zeit herbeizuführen; durch die höhere Temperatur wollen wir nur die Geschwindigkeit der chemischen Processe vermehren. Versuche in dieser Richtung verdanken wir namentlich Lemberg, der sich lange Jahre damit beschäftigt hat; seine Resultate hat er in der Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft veröffentlicht.

Massenwirkung. Bei allen diesen Versuchen spielt ebenso wie bei den natürlichen Verwitterungsprocessen das Gesetz der Massenwirkung eine grosse Rolle, dem zufolge die chemische Wirkung eines jeden Stoffes proportional seiner wirksamen Masse ist. In der Natur ist die wirksame Masse der Stoffe meist sehr gross, da die Lösungen fortwährend, wenn auch sehr langsam, circuliren und immer neue wirksame Stoffe zuführen.

Die Umwandlungen, die durch Einwirkung einer Lösung auf einen festen Körper hervorgerufen werden, sind oft umkehrbar, je nach der Masse des in Thätigkeit tretenden wirksamen Stoffes. Zwischen einem festen Körper und

einer Lösung findet ganz allgemein so lange ein Austausch von Bestandtheilen statt, bis das Gleichgewicht zwischen beiden hergestellt ist[1]; sobald dies geschehen ist, tritt ein Stillstand in der Umwandlung ein, der so lange andauert, bis eine Aenderung in den maassgebenden Faktoren, Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Lösung, eintritt.

Sind die beiden ersteren Faktoren constant, so hört die Umwandlung auf, sobald Gleichgewicht zwischen festem Körper und Lösung eingetreten ist. Der feste Körper enthält dann Bestandtheile aus der Lösung, die Lösung solche aus dem festen Körper in einem für je zwei Stoffe bestimmten Verhältniss. Wird aber diese Lösung durch neu hinzutretende verdrängt, so geht die Umwandlung des festen Körpers immer weiter vor sich, bis schliesslich ein neuer Körper entstanden ist, der sich nun mit der Lösung, so lange ihre Zusammensetzung unverändert bleibt, im Gleichgewicht befindet, d. h. in seinem chemischen Bestand nicht weiter verändert wird. Tritt aber später durch irgend welche Umstände eine Aenderung in der Zusammensetzung der Lösung ein, so erleidet auch der feste Körper aufs neue eine Umwandlung. Der Verlauf der Umwandlung ist natürlich um so leichter zu verfolgen, je einfacher die Lösung und der feste Körper zusammengesetzt sind.

Beispiele für Massenwirkung. Das Gesagte lässt sich leicht an Beispielen erläutern. *Strontiumsulfat* kann durch die Lösung eines Carbonats leicht in Strontiumcarbonat umgewandelt werden; ist die Carbonatlösung hinreichend, so tritt vollständige Umwandlung ein. Umgekehrt kann *Strontiumcarbonat* durch eine Sulfatlösung in Strontiumsulfat umgewandelt werden; ist Sulfatlösung in hinreichender Menge vorhanden, so tritt vollständige Umwandlung ein. Ist dagegen nur verhältnissmässig wenig Lösung vorhanden, so hört die Umwandlung auf, sobald in der Lösung SO_4 und CO_3 in einem bestimmten Verhältniss stehen, nämlich in dem Verhältniss, in dem sich die beiden schwerlöslichen Salze gleichzeitig in Wasser auflösen. Die Umwandlung eines Salzes in ein anderes erfolgt um so leichter, je leichter löslich das ursprüngliche im Verhältniss zum andern ist. Strontiumsulfat ist in Wasser viel leichter löslich

[1] Wenn daher ein Krystall, der isomorphe Beimischung enthält, mit der concentrirten Lösung eines seiner Componenten in dauernde Berührung kommt, so wird er in der Weise angegriffen, dass von dem andern Componenten Theile in Lösung gehen und von dem ersteren sich solche ausscheiden, und dieser Austausch geht so lange vor sich, bis zwischen dem Krystall oder wenigstens seiner Oberflächenschicht und der Lösung Gleichgewicht eingetreten ist. Aus diesem Verhalten zu schliessen, wie es geschehen ist, (Ambronn und Le Blanc, Ber. math.-phys. Cl. der k. sächs. Gesellsch. der Wissensch. Leipzig 1894. S. 173. Arzruni, Z. Kr. **25,** 42. 1895.) dass in solchen Krystallen keine isomorphen Mischungen, sondern mechanische Gemenge vorliegen, ist nicht gerechtfertigt; es würde vielmehr unseren bisherigen Erfahrungen widersprechen, wenn eine isomorphe Mischung in der concentrirten Lösung eines ihrer Componenten unverändert bliebe, sie muss in der angegebenen Weise angegriffen werden (R. Brauns, N. Jb. 1896, I. 207. Ref. F. W. Küster, Zeitschr. f. phys. Chemie **16,** 525. 1895).

als Strontiumcarbonat (vergl. oben S. 397), es wird deswegen viel leichter, d. h. durch verhältnissmässig wenig Carbonat, in Carbonat umgewandelt, als umgekehrt das Strontiumcarbonat in Sulfat; es ist hierzu eine viel grössere Lösungsmenge nöthig. Wenn daher eine Lösung, die Carbonat enthält, sich mit Strontiumsulfat in Gleichgewicht befinden soll, so dass das Strontiumsulfat nicht in Carbonat umgewandelt wird, so muss sie gleichzeitig Sulfat enthalten, und zwar in einer gegenüber dem Carbonat weit überwiegenden Menge, entsprechend der leichteren Löslichkeit des Strontiumsulfates [1].

Aehnlich verhält sich *Baryumsulfat* und *-carbonat*, jedoch wird jetzt das Carbonat durch eine Sulfatlösung leichter in das Sulfat, als dieses durch eine Carbonatlösung in jenes umgewandelt, weil Baryumsulfat viel schwerer löslich ist als Baryumcarbonat (vergl. oben S. 397).

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Calciumsalzen, weil die Unterschiede in der Löslichkeit von *Calciumsulfat* und *-carbonat* ganz ausserordentlich gross sind (vergl. oben S. 397). Anhydrit oder Gyps kann deswegen durch eine Carbonatlösung leicht in Calciumcarbonat, aber dieses durch eine Sulfatlösung nicht in jenes umgewandelt werden.

Nach Versuchen von Lemberg wird *Leucit* durch Lösungen von Natronsalzen ($NaCl, Na_2CO_3$) in (amorphe) Analcimsubstanz, und umgekehrt *Analcim* durch Lösungen von Kalisalzen (KCl, K_2CO_3) in Leucitsubstanz umgewandelt. Kohlensaurer Kalk wird durch eine Lösung von Natronsilicat in ein Kalksilicat umgewandelt, während Natriumcarbonat in Lösung geht; noch schneller wird Magnesit in Magnesiasilicat übergeführt [2]. Als weitere Beispiele für Massenwirkung können die oben (S. 258) mitgetheilten Umwandlungen angeführt werden, die ein Körper in Berührung mit einer Lösung erfährt.

Wir wollen nun zunächst sehen, wie nach vorliegenden Versuchen Mineralien durch Lösungen gelöst, oder in ihrem chemischen Bestand verändert werden, und geben dann von den wichtigeren Mineralien eine gedrängte Zusammenstellung der häufigsten Verwitterungsprodukte.

Durch eine Lösung von Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, die schon durch einfache Verwitterung von Alkali-Thonerdesilicaten entstehen kann, werden sehr viel Mineralien gelöst oder verändert, oder es werden durch sie aus Lösungen andere Stoffe gefällt. Wenn eine Lösung von Natriumcarbonat bei 200° auf *Feldspath* einwirkt, so geht dieser in Analcim über und zwar um so langsamer, je kieselsäurereicher er ist. *Anorthit* wandelt sich in ein dem Cancrinit ähnliches Silicat um [3]. Glasige Silicate werden durch Alkalicarbonatlösung sehr rasch verändert, geschmolzene Feldspathe und *Eläolith*

---

[1] W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chemie. S. 117.
[2] Z. g. G. **28**, 539 u. 562. 1876.
[3] Lemberg, Z. g. G. **39**, 570. 1887.

geradezu zeolithisirt [1]. *Andalusit*, *Cyanit* und *Topas*, Mineralien, die von den stärksten Säuren kaum angegriffen werden, werden durch kohlensaure und kieselsaure Alkalilösung rasch verändert und gehen unter Aufnahme von Alkali und Wasser in zeolithische Verbindungen über, die durch Säuren leicht zersetzt werden [2]. Einwirkung von Bicarbonatlösungen der Alkalien und alkalischen Erden auf *Kieselzinkerz* bewirkt Umbildung in Zinkcarbonate. *Monticellit*, $CaMgSiO_4$, wird durch Lösungen von kohlensauren Alkalien zerlegt, indem ein Magnesiasilicat und $CaCO_3$ entstehen.

Flussspath, der bei einer Temperatur von 100—150° mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt wird, geht leicht in kohlensauren Kalk über, während Fluornatrium in Lösung geht [3].

Auch *Gold* ist in kohlensaurem Natron nach den Versuchen von C. Dölter [4] bei höherer Temperatur in kleinen Mengen löslich.

Kieselsaure Alkalien, die aus Silicaten bei deren einfacher Verwitterung entstehen, extrahiren in wässeriger Lösung nach G. Bischof aus kieselsaurer Thonerde geringe Mengen von Thonerde; eine Lösung von kieselsaurem Natron löst nach längerer Zeit und schon in der Kälte eine nicht unbeträchtliche Menge von Thonerdehydrat auf [5]. *Gold* ist nach Versuchen von C. Dölter [6] auch in kieselsaurem Natron in kleinen Mengen bei höherer Temperatur löslich. Wird *Korund* mit Natriumsilicat und Wasser auf ca. 210° erhitzt, so geht er in ein dem Analcim ähnliches Silicat über [7]. Geglühter Korund mit kieselsaurem Kali und Wasser auf ca. 190° erhitzt, giebt eine Masse von der Zusammensetzung des Orthoklases [7]. Wird *Kalkspath* oder *Magnesit* mit einer Lösung von kieselsaurem Natron bei 100° längere Zeit digerirt, so bildet sich Calcium- oder Magnesiumsilicat, während Natriumcarbonat in Lösung geht [8].

Kalkspath fällt aus einer Lösung von Alkalisilicat oder reiner Kieselsäure die Kieselsäure aus, die sich auf ihn absetzt und in der Natur häufig seine Form erhält, während der Kalkspath gelöst wird.

Gemischte Lösungen von kohlensauren und kieselsauren Alkalien können gleichzeitig lösend und fällend wirken, indem Bestandtheile der Mineralien, mit denen sie in Berührung kommen, in Lösung gehen, während Kieselsäure oder auch Silicate sich ausscheiden.

---

[1] Lemberg, Z. g. G. **35**, 574. 1883.
[2] Lemberg, Z. g. G. **40**, 651—654. 1888.
[3] Sorby, Chem. News **2**, 270. 1860.
[4] T. M. M. **11**, 319—330. 1890.
[5] G. Bischof, Chem. Geol. I, 74.
[6] T. M. M. **11**, 330. 1890.
[7] St. Thugutt, Mineralchem. Studien. Dissertation, Dorpat 1891.
[8] Lemberg, Z. g. G. **28**, 562. 1876.

Aus Versuchen, die G. Bischof angestellt hat[1], ergiebt sich: „dass in einem Wasser, welches mit Kohlensäuregas gesättigt ist, neben 37.11 Theilen kohlensaurem Natron 6.67 Theile kieselsaures Natron bestehen können. Ein solches Wasser kann daher in Mineralien, womit es in Berührung kommt, drei verschiedene Wirkungen hervorbringen: 1) Seine freie Kohlensäure zersetzt Silicate, z. B. Kalksilicate, und wandelt sie in Carbonate um. 2) Seine alkalischen Carbonate zersetzen die durch sie zersetzbaren Silicate, z. B. Kalksilicate, wodurch dieselben gleichfalls in Carbonate umgewandelt werden, während die Kieselsäure dieser Silicate an die Alkalien tritt. 3) Ist es kohlensaures Kali, welches das Wasser enthält, so werden durch dieses Carbonat die Natronsilicate in Kalisilicate umgewandelt. Vereinigen sich mit diesen gebildeten Kalisilicaten die im Wasser schon vorhandenen und werden beide von den Mineralien aufgenommen, so tritt an die Stelle der zersetzten Natronsilicate eine grössere Menge von Kalisilicat."

Wenn durch solche complicirte Verwitterung Calciumcarbonat in die Lösung eintritt oder gar in festem Zustand ausgeschieden wird, so kann durch dieses die Fällung von Kieselsäure oder bei höherer Temperatur von Silicaten bewirkt werden, und die weit verbreitete Verkieselung von Mineralien, beginnend mit einer Ueberkrustung und endend mit einer vollständigen Verdrängung des Minerals durch Quarz oder Opal, kann durch gemischte Lösungen von kohlensauren und kieselsauren Alkalien herbeigeführt werden.

Ist freie Kohlensäure in grosser Menge vorhanden, so kann durch ihre Massenwirkung das Alkalisilicat vollständig zersetzt werden und es bildet sich Alkalicarbonat, während freie Kieselsäure ausgeschieden wird. Versuche von C. Struckmann[2] bestätigen dies.

In Chloridlösungen sind manche Sulfate, Carbonate und andere Salze leichter löslich als wie in reinem Wasser. In Salmiak lösen sich die Carbonate von Calcium, Baryum, Magnesium. Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium und Chlormagnesium lösen Strontiumsulfat auf[3], überhaupt werden die in Wasser sehr schwer löslichen Salze in solchen Lösungen leichter löslich sein, mit deren Salz sie kein Ion gemeinschaftlich haben[4]. Wird *Kalkspath* mit einer Lösung von $MgCl_2$ behandelt, so bildet sich $MgCO_3$, während $CaCl_2$ in Lösung geht. Viele andere Beispiele für die Umwandlung von Kalkspath durch Salzlösungen haben wir bereits an anderer Stelle kennen gelernt (S. 259). Chlornatrium löst Spuren von *Gold* und *Silber*[5].

---

[1] Chemische Geologie I, 34.
[2] Wöhler u. Liebig, Annalen der Chemie 1855, 337.
[3] Kopp u. Will, Jahresber. der Chemie 1862, 127. Vergl. J. Roth, Chem. Geologie I, 56.
[4] Vergl. oben S. 93.
[5] C. Dölter, Allgem. chem. Mineralogie. S. 191.

Durch concentrirte Chlornatriumlösung wird *Gyps* in Anhydrit umgewandelt[1]. *Gehlenit* geht durch Einwirkung von Chlormagnesiumlösung in eine Speckstein ähnliche Substanz über[2].

In Schwefelalkalien, die durch Reduktion aus Sulfaten entstehen können, lösen sich die Sulfide von Zinn, Antimon (*Antimonglanz*) und Arsen (*Auripigment*) leicht und vollständig auf. Dass darin und in Schwefelwasserstoffwasser auch viele andere Sulfide und Sulfosalze löslich sind, beweisen die oben mitgetheilten Beobachtungen (S. 265).

Dass es ausser für diese noch für sehr viele andere Mineralverbindungen Lösungsmittel giebt, beweisen die oben mitgetheilten Versuche über die Nachbildung von Mineralien aus Lösungen; in allen den Fällen, in denen krystallisirte Neubildungen entstehen, müssen diese in der betreffenden Lösung löslich sein. Wie wir ferner an anderer Stelle (S. 86 u. 89) gesehen haben, nimmt die Löslichkeit der meisten Stoffe mit dem Druck und der Temperatur zu, so dass die Löslichkeit eines Stoffes meist um so grösser ist, je höher die Temperatur seiner Umgebung und je stärker der Druck ist, dem er im Erdinnern ausgesetzt ist. Nach allen diesen Erfahrungen kann man wohl mit Recht behaupten, dass es für jedes Mineral in der Erdkruste Lösungen giebt, durch die es ganz oder theilweise gelöst und umgewandelt werden kann. Wird ein Mineral durch eine Lösung nur theilweise gelöst und in ein anderes umgewandelt, so giebt es wieder andere Lösungen, die das neue Mineral angreifen können.

In der Erdkruste circuliren nun überall Lösungen und überall sind sie mit Mineralien in Berührung und der Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Mineral ist fast immer labil. Die Herstellung eines stabilen Gleichgewichts ist mit Stoffaustausch zwischen Lösung und festem Körper verbunden; aus dem ursprünglichen, vielleicht aus Schmelzfluss erstarrten Mineral, entsteht ein neues, das Verwitterungsprodukt des ersteren. Sobald im Laufe der Zeit in der Zusammensetzung der Lösung eine Aenderung eintritt, ist auch das stabile Gleichgewicht zwischen Mineral und Lösung aufgehoben und der Austausch der Stoffe beginnt aufs neue. So herrscht auch im Reiche der unorganischen Körper auf der Erde ein ununterbrochenes Werden und Vergehen und im Kampf ums Dasein bleiben die übrig, die sich den veränderten Umständen am besten angepasst haben, d. h. die in den verbreitetsten Lösungen am schwersten löslichen Verbindungen. In der Natur erfolgt die Umwandlung immer sehr allmählich und häufig so, dass die Form des ursprünglichen Körpers noch wohl erhalten bleibt. Das neue Mineral in der Form des alten nennt man Pseudomorphose von jenem nach diesem. Da wir aus der Form der Pseudomor-

[1] G. Rose, Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. Sitzg. v. 17. Juli 1871.
[2] Lemberg, Z. g. G. **24**, 248. 1872.

phosen meist erkennen können, welches Mineral ursprünglich vorhanden war und durch Verwitterung nun in die neue Verbindung übergeführt worden ist, so sind sie für uns insofern von grosser Wichtigkeit bei der Beurtheilung des Verwitterungsprocesses, als sie uns wenigstens mit dem Anfangs- und dem Endprodukt desselben bekannt machen. Ueber den Verlauf des Verwitterungsprocesses können wir immer nur mehr oder weniger begründete Ansichten äussern; die Ansichten aber erhalten eine Stütze, wenn es gelingt, Verwitterungsvorgänge unter solchen Umständen nachzuahmen, wie sie in der Natur nach unserer Meinung geherrscht haben. Die verschiedenen Arten von Pseudomorphosen werden wir am Schluss dieses Abschnitts besprechen, hier seien zunächst aus jeder Klasse der Mineralien einige Beispiele für Verwitterung angeführt [1]; zwischen einfacher und complicirter Verwitterung wird dabei nicht weiter unterschieden.

II. Beispiele für Verwitterung aus den einzelnen Mineralklassen.

Elemente. Silber wird durch Lösungen, die H_2S oder Schwefelalkalien enthalten, in *Silberglanz* umgewandelt. Kupfer liefert bei Verwitterung *Rothkupfererz*, *Kupferlasur* und *Malachit*. Gold wird nur gelöst und an andern Stellen wieder abgesetzt [2]; in den Seifen entstehen hierdurch grössere Goldklumpen [3]. Antimon liefert bei Verwitterung *Valentinit*, Arsen *Arsenikblüthe*. Eisen geht schon an feuchter Luft leicht in Eisenhydroxyd über.

Haloidverbindungen. Carnallit hinterlässt bei theilweiser Lösung Krystalle von *Sylvin*. Atacamit geht leicht in *Malachit* über [4]. Verwitterungsprodukt von Kryolith ist vielleicht der mit ihm vorkommende kalkhaltige *Pachnolith* [5]. Flussspath wird, wie die Aetzfiguren beweisen, gelöst, das Ca kann sich als *Kalkspath* abscheiden. Phosgenit $PbCO_3.PbCl_2$ geht durch Verlust von Chlorblei in *Weissbleierz* über.

Sulfide und Sulfosalze. Realgar geht durch den Sauerstoff und

[1] Eine sehr umfangreiche Zusammenstellung der Verwitterungsprodukte der Mineralien hat J. Roth im ersten Band seiner Chem. Geologie gegeben.

[2] In dem Grossherzogl. Naturaliencabinet zu Karlsruhe befindet sich ein Stück Gold, in dem das Gold Bindemittel ist von kleinen Quarzgeschieben, diese zusammenkittet und die Lücken zwischen ihnen ausfüllt. Ohne die Annahme, dass das Gold hier aus Lösung abgesetzt sei, ist dieses Vorkommen gar nicht zu erklären, das Gold mag nun als solches gelöst worden oder aus andern goldhaltigen Verbindungen (Schwefelkies) in Lösung gegangen sein.

[3] R. Helmhacker, Beiträge zur Kenntniss der secundären Goldlagerstätten. Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 50 u. 51. E. Cohen, Ueber die Entstehung des Seifengoldes. Mittheil. des naturw. Vereins für Neuvorpommern u. Rügen. 19. Jahrg. 1887; hier weitere Literatur. A. Liversidge, Ursprung von Goldklumpen. Referat in Zeitschr. f. Kryst. **25**, 290.

[4] Vergl. oben S. 259.

[5] Vergl. oben S. 269.

Wasserdampf der Luft in *Auripigment* und *Arsenblüthe* über; nach Ansicht von Volger[1] ist alles Auripigment Umwandlungsprodukt von Realgar.

Antimonglanz geht in *Valentinit, Sénarmontit* oder *Antimonocker*, Auripigment in *Arsenikblüthe* über.

Bleiglanz liefert je nach den Lösungen, die seine Verwitterung herbeiführen, verschiedene Bleiverbindungen, die sich hauptsächlich in den „oberen Teufen" der Lager und Gänge vorfinden. Das häufigste Verwitterungsprodukt ist *Weissbleierz*; enthält die Lösung Eisenvitriol, so kann sich aus Bleiglanz leicht *Bleivitriol* ($PbSO_4$) bilden; daneben entsteht manchmal *Schwefel.* Strömen Lösungen hinzu, die die nöthigen Säuren enthalten, so können sich *Pyromorphit, Mimetesit*, *Gelbbleierz, Phosgenit* und andere Bleisalze bilden.

Silberglanz kann durch Lösungen der Haloidsalze in *Chlor-, Brom-* und *Jodsilber* umgewandelt werden (S. 367); durch reducirende Lösungen entsteht aus Silberglanz *Silber.*

Zinkblende verwittert leicht zu Zinkvitriol, *Goslarit,* $ZnSO_4.7\,H_2O$, auch zu Carbonat und bildet dann *Zinkspath* oder *Zinkblüthe*; oft mögen diese durch eine Verdrängung von Kalkstein durch Zinksalz entstanden sein; durch complicirteren Verwitterungsprocess entsteht aus ihr *Kieselzinkerz.*

Schwefelhaltige Nickelerze geben durch Oxydation *Nickelvitriol,* ebensolche Kobalterze *Kobaltvitriol.* Die arsenhaltigen Nickelerze Kupfernickel (NiAs) und Chloanthit ($NiAs_2$) geben bei Verwitterung die grüne *Nickelblüthe* ($Ni_3As_2O_8.8\,H_2O$), Speiskobalt, Kobaltglanz und andere arsenhaltige Kobalterze geben die rothe *Kobaltblüthe.* Die gleichzeitig entstehende Arsensäure verbindet sich mit den Basen in der Lösung oder benachbarten Mineralien zu *wasserhaltigen Arseniaten* (vergl. oben S. 369).

Arsenkies (FeAsS) giebt bei der Verwitterung *Skorodit* ($Fe_2As_2O_8.4\,H_2O$) und hauptsächlich *Pitticit,* ein Gemenge oder eine Verbindung von wasserhaltigem arsensaurem und schwefelsaurem Eisenoxyd.

Schwefelkies, Markasit und Magnetkies werden durch die Atmosphärilien oxydirt und ihre Bestandtheile gehen als *Eisenvitriol* und *Schwefelsäure* in Lösung; diese bildet mit Bestandtheilen des Bodens oder benachbarter Mineralien *Gyps, Bittersalz, Aluminiumsulfat*, *Alaun* oder andere Sulfate, während das unbeständige Eisenoxydulsulfat weitere Veränderungen erleidet[2]. Auch *Schwefel* kann bei der Verwitterung von Schwefelkies entstehen, entweder in Folge von complicirter Verwitterung, oder als Sublimationsprodukt, ausgetrieben durch die bei der Oxydation erzeugte hohe Temperatur[3]. Enthält das Wasser noch kohlensauren Kalk, so wird kein Eisenvitriol gebildet, sondern

[1] Entwicklungsgeschichte. S. 35.
[2] Vergl. oben S. 368.
[3] Vergl. oben S. 299.

die Oxydation geht gleich weiter und unter Erhaltung der Form entsteht aus dem Sulfid Eisenhydroxyd als *Goethit* oder *Brauneisenstein*, unter Umständen auch *Rotheisenstein* [1], während die Schwefelsäure mit dem Kalk sich zu Gyps verbindet; es liegt nahe anzunehmen, dass der Salzgehalt der Lösungen den Wassergehalt der Eisenoxyde beeinflusst.

Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz liefern, wenn die Verwitterung wesentlich in Oxydation besteht, *Kupfervitriol*, seltener *Brochantit* $CuSO_4.3Cu(OH)_2$, die eisenhaltigen noch *Eisenvitriol*; indem dieses sich auf Kosten des Kupfervitriols oxydirt, kann *Kupferglanz* und *Brauneisenstein* entstehen. Wenn die Lösungen, welche die Verwitterung herbeiführen, freie Kohlensäure oder Carbonate enthalten, so entsteht *Kupferlasur* und besonders *Malachit*, daneben aus den eisenhaltigen *Brauneisenstein* und *Rothkupfererz*, beide mit einander gemengt als *Ziegelerz* und *Kupferpecherz* und dadurch entstanden, dass Kupferverbindungen durch die Eisenverbindungen (Eisenvitriol) reducirt wurden. Durch freie Säure, Kohlensäure oder Schwefelsäure kann das Rothkupfererz weiter in *gediegen Kupfer* umgewandelt werden und ebenso wird man die Umwandlung von Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz in *Covellin* auf die Einwirkung von freien Säuren zurückzuführen haben [2]. Seltener geht aus den Kupfererzen bei complicirterer Verwitterung *Kieselkupfer* oder ein Kupferphosphat, z. B. *Libethenit*, hervor.

Bournonit giebt bei der Verwitterung *Kupfervitriol*, *pyroantimonsaures Blei* und *Schwefel* [3]. Fahlerz giebt *Kupferlasur*, *Malachit*, *Antimonocker*; Quecksilberfahlerz auch *Zinnober*. Die Rothgültigerze hinterlassen bei der Verwitterung *Silberglanz* oder *gediegen Silber*; die Umwandlung wird vielleicht durch Schwefelalkalien hervorgebracht, wenigstens konnte Berzelius zeigen, dass aus Rothgültigerz durch eine Lösung von Schwefelalkalien die Sulfosäure ausgezogen wird, während Schwefelsilber zurückbleibt [4].

Ebenso wie Kupfererze gediegen Kupfer, hinterlassen andere Schwefelverbindungen, die Silber als wesentlichen Bestandtheil oder Silber und Gold in geringer Menge als Beimischung enthalten, oft bei ihrer Verwitterung das edle Metall in gediegenem Zustand, so dass der „Hut" von Silbererz-, Bleiglanz- und Kieslagerstätten nicht selten reich ist an *Silber* oder *Gold*. Dabei geht auch das Gold vorübergehend in Lösung, es bildet Krystalle oder grössere und reinere, silberärmere Körner, wie sie in den Kiesen der Tiefe nicht angetroffen werden. Die Kiese, die ursprünglich das Gold in Spuren enthielten, verwittern zu Brauneisenstein, und während dieses Processes geht Gold in Lösung, um

[1] G. Keller, Ueber Pseudomorphosenbildung von Goethit, Limonit und Hämatit. Gekrönte Preisschrift, München. Ref. N. Jb. 1882, I. 363.

[2] Vergl. oben S. 261 u. 258.

[3] Sandberger, N. Jb. 1886, I. 178.

[4] Citirt nach Naumann-Zirkel, Mineralogie. 12. Aufl. S. 134.

alsbald wieder abgeschieden zu werden. Ebenso entsteht aus silberhaltigen Erzen wie Bleiglanz, Zinkblende und andern gediegen Silber[1], oft wahrscheinlich durch elektrolytische Processe (vergl. oben S. 375). Das in der Grube Harstigen bei Pajsberg vorkommende *gediegene Blei* ist nach Ansicht von Hamberg dadurch entstanden, dass Bleiverbindungen durch arsenige Säure reducirt worden sind[2].

Oxyde. Rothkupfererz geht besonders häufig in *Malachit*, seltener in *Kupferlasur* über; bekannt sind die schönen Pseudomorphosen von Malachit nach Rothkupfererz von Chessy bei Lyon. Die Umwandlung von Rothkupfererz in gediegen Kupfer ist wahrscheinlich durch freie Schwefelsäure herbeigeführt worden[3].

Eisenglanz geht unter Wasseraufnahme in *Brauneisenstein* über, durch Reduktionsprocesse entsteht aus Eisenglanz nicht selten *Magneteisen*, während Magneteisen durch Oxydation in *Brauneisenstein*, seltener in *Rotheisenstein* übergeht. Brauneisenstein, an der Erdoberfläche die beständigste von diesen Eisenverbindungen, geht manchmal in *Rotheisenstein* über, eine Umwandlung, die vielleicht durch Salzlösungen bewirkt wird.

Manganit geht durch Verlust von Wasser und Oxydation in *Pyrolusit* über.

Titaneisen giebt bei der Verwitterung manchmal *Titanit* mit *Rutil* oder *Anatas* (sogenannten *Leukoxen*), auch *Perowskit* wird als seltenes Verwitterungsprodukt von Titaneisen angegeben; aus dem Eisen entstehen eisenreiche Carbonate oder Brauneisen.

Rutil geht manchmal in *Titaneisen* oder in *Titanit* über, aus Brookit und Anatas kann die dritte Modifikation der Titansäure *Rutil* hervorgehen.

Quarz wird durch Lösungen angegriffen, wie die Aetzfiguren und Prärosionsflächen beweisen; durch einen complicirteren Verwitterungsprocess tritt an seine Stelle *Speckstein*, in Pseudomorphosen nach Quarz.

Als Verwitterungsprodukte von Korund treten nach Genth auf: *Spinell*, *Diaspor*, *Hydrargillit*, *Zoisit*, *Feldspath*, *Fibrolith*, *Cyanit*, *Damourit*, *Paragonit*, *Chlorit* und *Margarit*[4].

Brucit wandelt sich durch Aufnahme von Kohlensäure in *Hydromagnesit* um, Spinell findet sich in *Speckstein* umgewandelt.

Aus dem Uranpecherz mögen durch complicirte Verwitterungsvorgänge die mannigfachen uranhaltigen Phosphate und Arseniate entstanden sein.

---

[1] E. Süss, Die Zukunft des Silbers und die Zukunft des Goldes.
[2] Zeitschr. f. Kryst. **17**, 262. 1890.
[3] Vergl. oben S. 261.
[4] F. A. Genth, Ueber Korund, seine Umwandlungen und die ihn begleitenden Mineralien. Journ. f. prakt. Chemie **9**, 49. 1874.

Carbonate. Leicht oxydirbare Carbonate wie Manganspath und Eisenspath werden durch die Atmosphärilien in Oxyde und Oxydhydrate umgewandelt, Manganspath besonders in *Pyrolusit* und *Psilomelan*, seltener in *Manganit;* Eisenspath in *Brauneisenstein*, seltener in *Goethit* oder in *Rotheisenstein*. Mächtige Lager von Roth- und Brauneisenstein, auch solche von Manganerzen, sind, wie ihre Struktur beweist, aus Eisenspath hervorgegangen; das Calciumcarbonat, das dem Eisenspath beigemischt war, krystallisirt hierbei oft als *Aragonit* (*Eisenblüthe*) aus.

Reiner Kalkstein wird durch die Atmosphärilien einfach gelöst und fortgeführt. Aus Kalkstein, der Beimischungen enthält, können diese in dem Maasse, wie der Kalkstein gelöst wird, concentrirt werden. Enthält der Kalkstein Magnesiacarbonat, so bleibt dieses als poröser *Dolomit* oder als Dolomitasche zurück; ein Theil der Dolomitfelsen ist aus Kalkstein entstanden dadurch, dass sich durch Auslaugung des Calciumcarbonats das Magnesiumcarbonat als Dolomit angereichert hat. Ebenso kann in Kalkstein, der ursprünglich wenig *Zinkspath* enthielt, durch Auslaugung der Gehalt daran gesteigert werden. War in dem Kalkstein kohlensaures Eisenoxydul oder Mangan in geringer Menge enthalten, so werden bei dessen Verwitterung und Auflösung jene Verbindungen oxydirt und angehäuft; manche *Manganerz*lager (an der unteren Lahn) und *Eisenerz*lager sollen auf diese Weise entstanden sein.

Wenn Lösungen, die ein Eisen-, Mangan-, Magnesium-, Zink-, oder Bleisalz enthalten, mit Kalkspath in dauernde Berührung kommen, so wird Kalkspath gelöst und an dessen Stelle entsprechende Mengen dieser Salze als *Eisenspath*, *Manganspath*, *Braunspath*, *Dolomit*, *Zinkspath* oder *Weissbleierz* abgesetzt, wodurch Verdrängungspseudomorphosen von diesen nach Kalkspath, unter Umständen aus Kalkstein auch ausgedehnte Erzlager (Rotheisenstein, Brauneisenstein, Manganerze, Dolomit, Zinkerzlager) entstehen können[1]. Durch complicirtere Verwitterungsprocesse können sich an Stelle von Kalkstein manche andere Mineralien bilden. So beschreibt Genth ein Vorkommen von magnesiahaltigem Kalkstein, der durch kieselsäurehaltiges Wasser zersetzt ist; aus dem Magnesiumcarbonat hat sich *Brucit*, *Serpentin* und ein diesem ähnliches Silicat (*Deweylit*) gebildet, während das Calciumcarbonat sich als Kalkspath und Aragonit ausgeschieden hat[2]. Die Pseudomorphosen von Speckstein nach Dolomit mögen in ähnlicher Weise durch Lösungen, die Kieselsäure und Magnesia enthielten, erzeugt worden sein. Der experimentelle Nachweis, dass Magnesiacarbonat durch Alkalisilicatlösung in Silicat umgewandelt wird (vergl. oben S. 403), gab J. Lemberg Anlass zu der Bemerkung: „In vielen Fällen mögen die Talk-

[1] Vergl. S. 368 und 369.
[2] Referat im Neuen Jahrb. 1887, I. 256.

Serpentin-Specksteineinlagerungen im Magnesit durch einen ähnlichen Process entstanden sein"[1].

Weissbleierz wird durch Lösungen, die H_2S oder Schwefelalkalien enthalten, in *Bleiglanz* umgewandelt.

Zinkspath geht in *Zinkblüthe* über; durch Silicatlösungen wird er in *Kieselzinkerz* umgewandelt.

Kupferlasur verwittert leicht weiter zu *Malachit;* durch reducirende Lösungen wird sie manchmal in *gediegen Kupfer* umgewandelt. Aus Gay-Lussit $Na_2CO_3 . CaCO_3 . 5 H_2O$ wird Natriumcarbonat ausgelaugt und Calciumcarbonat bleibt zurück.

Titanit liefert bei seiner Verwitterung *Anatas*[2], daneben wohl *Kalkspath* und *Quarz.*

Silicate. Entsprechend der sehr verschiedenartigen Zusammensetzung der Silicate entstehen bei ihrer Verwitterung die mannigfaltigsten Verwitterungsprodukte, von denen wir einige der wichtigsten nennen werden. Tritt eine vollständige Spaltung ein, so wird zunächst die Kieselsäure frei und scheidet sich als Opal, Chalcedon oder Quarz aus, imprägnirt die umgebenden Gesteine und führt eine sich oft über grössere Gebiete erstreckende Verkieselung der benachbarten Gesteine (z. B. Porphyr, Thonschiefer) und Mineralien (in Pseudomorphosen nach Kalkspath, Schwerspath, Flussspath und vielen andern) herbei. Von den basischen Bestandtheilen bildet die Thonerde Thon, oder bleibt Bestandtheil von Zeolithen und verwandten Verbindungen, die sich auf Hohlräumen in den Gesteinen ansiedeln und wahrscheinlich im Ackerboden eine grosse Rolle spielen; das Eisenoxydul und Eisenoxyd geht in Eisenhydroxyd (meist Brauneisenstein), Mangan in Pyrolusit oder Psilomelan über; hierdurch werden die eisenhaltigen Mineralien und Gesteine braun, die manganhaltigen schwarz. Kali und Natron werden bei vollständiger Spaltung als Carbonate fortgeführt, die überall wieder stark lösend und zersetzend wirken; aus dem Kalk wird Kalkspath oder Aragonit, aus Magnesia Serpentin oder Magnesit gebildet.

Zwischen diesen Endprodukten und den ursprünglichen Mineralien entstehen viele andere, vor allen Glimmer, Chlorit, Talk und Epidot.

Unter den Silicaten stehen die Glieder der Feldspathfamilie und die Feldspath ähnlichen Mineralien (Nephelin, Leucit, Sodalith u. s. w.) obenan durch die Mannigfaltigkeit ihrer Verwitterungsprodukte. Das häufigste Verwitterungsprodukt von Kalifeldspath (Orthoklas und Mikroklin) ist *Kaolin;* durch die Einwirkung der Atmosphärilien verliert der Feldspath seine Alkalien, die in Lösung fortgeführt werden, einen Theil der Kieselsäure, die sich in der

[1] Z. g. G. **28,** 562. 1876.
[2] B. Doss, N. Jb. 1895 I. 128.

Umgebung als *Quarz* wieder ausscheidet, der Rest bildet mit Wasser Kaolin. Andere Verwitterungsprodukte, die nur durch die Einwirkung von Lösungen auf Kalifeldspath entstanden sein können, sind *Muscovit*, *Epidot*, seltener *Chlorit* und *Zeolithe;* die dabei ausgetretene Kieselsäure scheidet sich als *Opal*, *Chalcedon* oder meistens als *Quarz* ab. Die Umwandlung in Zeolithe ist wesentlich auf Orthoklas in natronreichen Gesteinen beschränkt und erfolgt offenbar durch Einwirkung natronhaltiger Lösungen. Der dem Kalifeldspath beigemischte Natronfeldspath scheint sich manchmal bei der Verwitterung als *Albit* auszuscheiden und mit dem ersteren orientirt zu verwachsen, ähnlich wie bei Kalknatronfeldspath.

Kalknatronfeldspathe geben dieselben Verwitterungsprodukte wie Kalifeldspath: *Kaolin*, *Quarz*, *Muscovit*, *Epidot* (*Saussurit*), *Chlorit* u. s. w., ausserdem sehr häufig *Kalkspath* und *Zeolithe*; die ersteren bilden sich hauptsächlich in den Tiefengesteinen und älteren Ergussgesteinen, die andern in den jüngeren vulkanischen Gesteinen, ohne aber den älteren gänzlich zu fehlen. Hierbei tritt eine Trennung in Kalk- und Natronmineralien ein, aus dem Kalkfeldspath entstehen kalkhaltige Zeolithe (*Chabasit*, *Phillipsit*, *Desmin*, *Heulandit*, seltener *Laumontit*, *Skolezit* und andere), ferner *Prehnit* und *Kalkspath*; der Natronfeldspath scheidet sich manchmal in annähernd reinem Zustand als *Albit* wieder aus, oder er liefert das Material zu natronhaltigen Zeolithen (*Analcim*, *Natrolith*), nur selten treten die beiden basischen Bestandtheile in erheblicher Menge gleichzeitig wieder zu Zeolithen (*Faujasit*, *Mesolith*) oder andern Mineralien (*Skapolith*) zusammen. Die Umwandlung des Plagioklas in Skapolith ist mit einer Zufuhr von Natriumchlorid verbunden, so dass Skapolith als ein Additionsprodukt von Plagioklas und Natriumchlorid aufgefasst werden kann; sie ist nach Ansicht von Vogt[1] durch heisse Chloridlösungen bewirkt worden, die unter hohem Druck in das Gestein eingedrungen sind. Aus der verhältnissmässig leichten Löslichkeit der Zeolithe (vergl. S. 272) und des Calciumcarbonats erklärt es sich, dass diese oft nicht innerhalb der Krystallform — Pseudomorphosen bildend —, sondern weiter davon entfernt in den Blasenräumen und auf Klüften abgeschieden werden.

Eine eigenthümliche und in ihrem Verlauf noch nicht aufgeklärte Umwandlung von Kalknatronfeldspath ist die in *Bauxit*, $Al_2O_3.2H_2O$, mit dem zusammen im Vogelsberg sehr häufig *Hydrargillit*, $Al_2O_3.3H_2O$, vorkommt[2].

Die feldspathähnlichen Silicate. Eläolith, der Nephelin der älteren Eruptivgesteine, giebt bei der Verwitterung *Analcim*, *Natrolith* und *Thomsonit*; seltener neben dem einen oder andern von diesen *Diaspor* und *Hydrargillit*, ferner *Kaliglimmer* (als Liebenerit oder Gieseckit in Pseudomorphosen nach

[1] Zeitschr. f. prakt. Ceologie 1895, 457. Vergl. auch oben S. 298.
[2] A. Liebrich, 28. Bericht der Oberhess. Gesellsch. für Natur- u. Heilkunde.

Nephelin) oder *Thon*; dass sich aus Eläolith auch *Sodalith* bilde, wie Brögger[1] meint, wird von Thugutt[2] bezweifelt, da es nach den Versuchen nicht verständlich wäre, wie der Sodalith aus verdünnter Lösung gebildet werden könne, wenn er sonst unter den gleichen Umständen in seine Bestandtheile zu zerfallen pflegt. Die Umwandlung des Eläolith in *Cancrinit* geht nach Thugutt wahrscheinlich auf die Weise vor sich, dass aus dem Eläolith Kalinatrolith und Natriumaluminat austritt und an ihre Stelle Calciumcarbonat und Wasser tritt. Der Nephelin in den jüngeren Eruptivgesteinen verwittert ganz besonders häufig zu *Natrolith*. Derselbe Zeolith entsteht aus Sodalith, Nosean und Hauyn; aus dem Kalk der beiden letzteren entsteht gleichzeitig *Kalkspath*, während ihre Schwefelsäure bei Einwirkung einer Natriumcarbonatlösung als Natriumsulfat fortgeführt wird[3]. Aus Sodalith ist der grösste Theil des *Spreusteins* hervorgegangen, eines Gemenges von überwiegendem *Natrolith*, wenig *Thomsonit* und *Diaspor*[4]; ein anderer Theil des Spreusteins ist aus Eläolith entstanden und dieser enthält weniger Diaspor, aber viel *Hydrargillit*. Diese Thatsache, dass die aus dem Eläolith hervorgegangenen Spreusteine vorwiegend Hydrargillit ($Al_2O_3.3H_2O$) und wenig Diaspor ($Al_2O_3.H_2O$), die aus dem Sodalith entstandenen aber hauptsächlich Diaspor führen, erklärt sich nach J. Thugutt[5] wahrscheinlich dadurch, dass aus dem Sodalith neben viel Thonerde auch Chlornatrium abgespalten wird, und er nimmt wohl mit Recht an, dass der Salzgehalt der Lösung die Abscheidung der wasserärmeren Verbindung des Diaspor bewirkt habe.

Leucit wird durch natronhaltige Gewässer in *Analcim* umgewandelt (vergl. oben S. 402); bekannt sind die Pseudomorphosen von Analcim nach Leucit von Rothweil im Kaiserstuhl. Der Leucit von Oberwiesenthal im Erzgebirge ist noch weiter verwittert und besteht nun aus *Kalifeldspath* und *Kaliglimmer*[6]; bei fortschreitender Verwitterung bleibt schliesslich *Kaolin* zurück.

Die Skapolithmineralien verlieren zuerst NaCl, nehmen Wasser und Kohlensäure auf und geben bei fortschreitender Verwitterung *Epidot*, *Albit*, *Biotit* oder *Muscovit* und schliesslich *Kaolin* und Carbonate, wie die Kalknatronfeldspathe, mit denen sie ja in ihrer Zusammensetzung bis auf den Chlornatriumgehalt sehr nahe übereinstimmen. Gehlenit verwittert auch zu einer specksteinähnlichen Substanz.

Magnesiasilicate. Das typische Verwitterungsprodukt der thonerdefreien und -armen Magnesiasilicate ist *Serpentin*, das der thonerdereicheren

[1] W. C. Brögger, Zeitschr. f. Kryst. **16**, 635.
[2] Thugutt, Neues Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. IX, S. 621.
[3] Lemberg, Z. g. G. **35**, 606. 1883.
[4] W. C. Brögger, l. c.
[5] N. Jb. Beil.-Bd. IX, S. 615.
[6] A. Sauer, Z. g. G. **37**, 453—465. 1885.

Chlorit. Im speciellen sind von ihnen die folgenden Verwitterungsprodukte beobachtet:

Olivin verwittert zu *Serpentin*; zugleich entsteht aus frei werdenden basischen Bestandtheilen *Magneteisen* und *Magnesit.* Durch weitere Verwitterung siedeln sich innerhalb der Olivinform *Eisenerze*, *Kalkspath*, *Opal* und *Quarz* an. Selten geht Olivin in *Talk*, anstatt in Serpentin über. Bei Gegenwart von verwitternden thonerdehaltigen Mineralien entsteht statt oder neben Serpentin *Chlorit*, vielleicht auch *Biotit.* Seltener entstehen aus Olivin Mineralien der Amphibol- und Pyroxengruppe: *Anthophyllit, Tremolith, Strahlstein, braune Hornblende* oder *Diopsid*[1].

Enstatit giebt bei der Verwitterung *Serpentin*, seltner *Talk*; Broncit giebt *Serpentin* (Bastit) und hieraus *Carbonate*, *Brauneisenstein* und *Quarz*. Hypersthen giebt *Brauneisenstein* und *Quarz*, seltener geht aus ihm *Hornblende* hervor; die dazu nöthige Thonerde und den Kalk liefern benachbarte Feldspathe. Aus thonerdehaltigem Augit bildet sich *chloritische Substanz*, daneben *Epidot* oder Kalkspath und, wenn der Augit titanhaltig war, manchmal etwas *Anatas*; aus der chloritischen Substanz entsteht weiterhin Thon (*Cimolit*), *Brauneisenstein*, *Carbonate* und *Quarz*. Seltener entsteht aus Augit *Biotit*, *Grünerde* oder *Granat* (Kalkeisengranat). Die Umwandlung von Augit in Hornblende, Uralitisirung genannt (weil die Pseudomorphosen von Hornblende nach Augit Uralit heissen, nach ihrem ersten Fundort), ist mit einem Verlust von Kalk verbunden[2]; wenn der Kalk durch die Lösungen nicht fortgeführt wurde, findet er sich neben der neu entstandenen Hornblende als Epidot oder Kalkspath innerhalb oder ausserhalb der Augitform. Rhodonit geht durch den Verlust der Kieselsäure in unreines *Manganoxyd* über.

Die Verwitterungsprodukte von Anthophyllit, Tremolit und Strahlstein sind *Serpentin*, *Talk* und *Kalkspath*. Thonerdehaltige Hornblende giebt bei der Verwitterung *Chlorit* und *Epidot* oder ein Gemenge von beiden, seltener Serpentin und Biotit; bei weiter gehender Verwitterung entsteht Thon, Brauneisenstein, Quarz und Carbonate.

Der feinfaserige Krokydolith geht in Faserquarz und Eisenhydroxyd über, das *Tigerauge* bildend.

Serpentin, selbst schon ein Verwitterungsprodukt, liefert aus seinen basischen Bestandtheilen Material zu *Brucit*, *Magnesit*, *Hydromagnesit*, *Magneteisen* oder *Brauneisenstein*; aus dem dem ursprünglichen Olivin vielfach beigemengten Picotit entsteht Chromeisenstein. Ein etwaiger Nickelgehalt des Olivin oder Serpentin findet sich manchmal in Form von schwefelhaltigen Nickelerzen concentrirt. Die Kieselsäure scheidet sich als *Quarz*, *Chalcedon*

[1] Grauer Diopsid nach unveröffentlichten Beobachtungen des Verfassers.

[2] M. Bauer, N. Jb. 1888, I. 406.

oder *Opal* ab; durch Nickelverbindungen sind die beiden letzten manchmal grün gefärbt. Durch eine mit Quellung verbundene Wasseraufnahme entsteht aus Serpentin der seltene *Webskyit.*

Biotit wird bei Verlust von basischen Bestandtheilen (Eisen) gebleicht, oder er wird in chloritische Substanz umgewandelt; daneben bildet sich oft wenig Epidot. Bei weiterer Verwitterung entstehen wieder Eisenerze, Carbonate und Quarz. Ein etwaiger Titangehalt des Biotit scheidet sich manchmal als Rutil, Anatas oder Brookit ab. Muscovit ist der Verwitterung kaum unterworfen.

Die Mineralien der Chloritgruppe, die zum grossen Theil selbst schon Verwitterungsprodukte sind, zerfallen bei fortschreitender Verwitterung in eisenhaltigen Thon.

Die Glieder der Granatgruppe geben je nach ihren basischen Bestandtheilen verschiedene Verwitterungsprodukte: Kalkthongranat verwittert meist zu *Epidot,* Magnesiathongranat (Pyrop) zu *Chlorit,* speciell der Pyrop umgiebt sich manchmal mit einer radialfaserigen Rinde (*Kelyphit*), bestehend aus *Hornblende, Antophyllit* und *Picotit*; Eisenthongranat (Almandin) zu *Chlorit*, *Serpentin* oder auch *Biotit,* ferner zu Brauneisenstein, seltener zu *Hornblende* und *Epidot.* Kalkeisengranat verwittert zu Brauneisen oder chloritischer Substanz, Kalkchromgranat zu chromhaltigen Chlorit (*Kämmererit* und *Rhodochrom*) und Chromocker.

Beryll geht bei Verwitterung in *Muscovit* oder *Kaolin* über.

Das Endprodukt der Verwitterung von Cordierit ist *Kaliglimmer,* mit oder ohne *Biotit, Chlorit* und *Talk.* Unvollständig umgewandelter Cordierit ist als *Aspasiolith, Fahlunit, Gigantolith, Pinit* zum Theil, *Praseolith* und mit andern Namen belegt worden.

Zoisit wird bisweilen in *Muscovit* umgewandelt, Vesuvian in *Glimmer, Chlorit* und *Speckstein* (auch Fassait, Diopsid und Skapolith?).

Andalusit geht leicht in *Kaliglimmer,* daneben in *Chlorit* oder *Kaolin* über; zugleich scheint sich *Cyanit* zu bilden [1]. Cyanit ist widerstandsfähiger, verwittert aber auch zu *Kaliglimmer, Talk* oder *Pyrophyllit.* Topas giebt bei der Verwitterung dichtes *Steinmark* oder *Kaliglimmer.* Turmalin verwittert selten, giebt dann *Glimmer, Chlorit* oder *Speckstein.*

Von den Zeolithen, die ihrerseits schon Verwitterungsprodukte von Feldspath und feldspathähnlichen Mineralien sind, gehen manche (Analcim, Laumontit, Prehnit) in *Kalifeldspath* über, erleiden also gewissermaassen eine Rückbildung. Offenbar kommt hier das Gesetz der Massenwirkung zur Geltung und die durch die Versuche von Lemberg erkannte Eigenschaft gewisser Thonerdesilicate, je nach der Lösung, die auf sie einwirkt, in diese oder jene Ver-

---

[1] E. Haefele, Zeitschr. f. Kryst. **23,** 564.

bindung überzugehen (vergl. S. 317 u. 402). Aus der gleichen Eigenschaft muss die beobachtete Umwandlung von Analcim und Orthoklas in *Prehnit* und die von Prehnit in *Analcim* erklärt werden. Laumontit verliert an trockener Luft ganz besonders leicht Wasser, wird trüb und zerfällt zu Pulver; durch weitere Verwitterung kann Laumontit in *Prehnit* umgewandelt werden. Auch bei Natrolith ist Umwandlung in *Prehnit* beobachtet worden; Analcim geht nicht selten in *Natrolith* über, ebenso Chabasit und, wie es scheint, auch Phillipsit. Das letzte Verwitterungsprodukt der thonhaltigen Zeolithe ist Thon oder thonähnliche Substanz (Bol) neben Kalkspath und Kieselsäure. Apophyllit verliert bei der Verwitterung zuerst einen Theil seines Wassers; bei vollständiger Verwitterung tritt oft an seine Stelle Kalkspath.

Die Versuche von Lemberg, Dölter und Thugutt haben gezeigt, dass zeolithische Substanzen durch Addition, Abspaltung oder Umsetzung sehr leicht in andere Verbindungen übergeführt werden können, und dementsprechend finden wir die Zeolithe auch in der Natur oft in andere Zeolithe verwandelt.

Phosphate. Apatit kann durch kohlensäurehaltiges Wasser gelöst werden, aus der Lösung wird oft $CaCO_3$ abgeschieden, das als Kalkspath oder Aragonit krystallisirt, oder sich in erdigem Zustand, mit Kalkphosphat und Kieselsäure gemengt, als *Osteolith* auf Klüften, besonders in vulkanischen Gesteinen, absetzt; durch Wasseraufnahme entsteht der sogen. *Hydroapatit*, durch theilweisen Ersatz des Kalkphosphats durch Kalkcarbonat entsteht *Francolit*. Pyromorphit erleidet manchmal eine Umwandlung in *Bleiglanz*, was nur durch complicirte Verwitterung möglich ist.

Sulfate. Obwohl die Sulfate von Baryum und Strontium durch Carbonatlösungen leicht in die Carbonate übergeführt werden können, hat man doch eine derartige Umwandlung an Schwerspath und Cölestin kaum je beobachtet; die Verwitterungserscheinungen, die an diesen Mineralien auftreten, beschränken sich fast ausschliesslich auf theilweise Lösung, wie die natürlichen Aetzfiguren beweisen. Waren diese Mineralien vorher von irgend einem andern überkrustet, so bleibt nach gänzlicher Auflösung ein Abguss ihrer Form erhalten. Anhydrit geht in Berührung mit Wasser in *Gyps* über; wenn keine Substanz fortgeführt wird, liefert ein Volumen Anhydrit 1·623 Volumen Gyps. Glauberit $CaSO_4.Na_2SO_4$ geht durch Verlust von Na_2SO_4 und Aufnahme von Wasser in *Gyps* über. Kieserit geht durch Aufnahme von Wasser in *Bittersalz* über. Gyps kann durch Chlornatriumlösung in *Anhydrit* umgewandelt werden und ein Theil des Anhydrits mag so aus Gyps entstanden sein; durch Lösungen von Alkalicarbonat wird Gyps in Aragonit oder Kalkspath umgewandelt, wodurch Pseudomorphosen von einem dieser Mineralien nach Gyps entstehen. Dass Sulfate zu Sulfiden oder Metall reducirt werden können, haben wir oben (S. 386) gesehen.

III. Die Pseudomorphosen[1].

Wenn die Umwandlung eines Minerals in ein anderes sich ganz allmählich vollzieht und keine zu grosse Volumänderung damit verbunden ist, so kann die ursprüngliche Form erhalten bleiben und eine sogen. Pseudomorphose gebildet werden. Ganz allgemein kann man die Pseudomorphosen definiren als Krystallgebilde, deren physikalische Eigenschaften andere sind als nach den bekannten Beziehungen zwischen Form und physikalischen Eigenschaften ihrer Form nach zu erwarten wäre; an ihrem Zustandekommen sind wenigstens zwei Mineralien betheiligt, das eine hat die Form gebildet, das andere füllt sie jetzt aus. Die Pseudomorphosen sind demnach von echten Krystallen zu unterscheiden:

1) Durch die Incongruenz zwischen der Form und den physikalischen Eigenschaften der Substanz; die Form kann z. B. regulär sein, die Substanz aber die physikalischen Eigenschaften monokliner Krystalle haben. In der Regel sind die Pseudomorphosen überhaupt nicht homogen, sondern körnige oder faserige Aggregate; ihre Substanz kann selbst amorph sein.

2) Durch die Incongruenz zwischen der Form und der chemischen Zusammensetzung der Substanz; während sonst jede chemische Verbindung ihre eigene Formenreihe hat (siehe oben S. 109), finden wir hier eine Substanz (z. B. Eisenglanz) in einer Form, die zur Formenreihe einer andern Substanz (z. B. von Kalkspath) gehört. Durch Beobachtung in der Natur können wir finden, dass ursprünglich homogener Kalkspath die Form gebildet hat, dass er aber nach und nach durch Rotheisenstein verdrängt wurde und schliesslich ganz verschwunden ist, während der Rotheisenstein an seine Stelle getreten ist und nun als körniges Aggregat die Form ausfüllt.

Eine solche Pseudomorphose, bei der Kalkspath die Form geliefert hat und die von Rotheisenstein ausgefüllt ist, nennt man Pseudomorphose von Rotheisenstein nach Kalkspath, und in analoger Weise werden überhaupt die Pseudomorphosen bezeichnet. Statt des Namens Pseudomorphosen findet man wohl auch den Ausdruck Afterkrystalle oder Krystalloide.

[1] Literatur: R. Blum, Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, mit 4 Nachträgen. 1843—1879. — G. Bischof, Lehrbuch der physik. und chem. Geologie. 1863, I. S. 150 ff. — A. Breithaupt, Ueber die Aechtheit der Krystalle. Freiberg 1815. — F. E. Geinitz, Studien über Mineralpseudomorphosen. N. Jb. 1876. S. 449—503. — Derselbe, Zur Systematik der Pseudomorphosen. T. M. M. **2**, 489 bis 498. 1880. — W. Haidinger, Ueber die Pseudomorphosen und ihre anogene und katogene Bildung. P. A. **62**, 161 u. 306. 1844. — Landgrebe, Ueber die Pseudomorphosen im Mineralreich. 1841. — J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie. I. Bd., S. 61 ff. — Th. Scherer, Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie. Braunschweig 1854. — Derselbe, Bemerkungen und Beobachtungen über Afterkrystalle. Braunschw. 1857. — Winkler, Die Pseudomorphosen des Mineralreichs. München 1855.

Nach ihrer Entstehung kann man die Pseudomorphosen eintheilen in:

1) Pseudomorphosen, entstanden ohne Verlust und ohne Aufnahme von Bestandtheilen; sie sind durch molekulare Umlagerung der ursprünglichen Substanz entstanden und werden Paramorphosen genannt.

2) Umwandlungspseudomorphosen, entstanden durch chemische Umwandlung des ursprünglichen Minerals; das neue Mineral ist ein Verwitterungsprodukt des ursprünglichen und enthält, wenn es nicht seinerseits weiter verwittert ist, noch Bestandtheile von diesem.

3) Verdrängungspseudomorphosen, entstanden dadurch, dass an Stelle des ursprünglichen Minerals durch dessen Einwirkung auf die Lösung (Fällung) ein anderes getreten ist und das erstere gelöst wurde.

4) Umhüllungspseudomorphosen, entstanden durch mechanische Umhüllung eines Minerals durch ein anderes.

Paramorphosen, entstanden durch molekulare Umlagerung der Substanz, können nur bei dimorphen Stoffen auftreten; die Krystalle der später gebildeten Modifikation sind gegen die Form der ursprünglichen Modifikation gesetzmässig orientirt. Beispiele dafür sind Boracit[1], Leucit[2], Tridymit, Cristobalit, Katapleit, alles Substanzen, deren Form von der bei höherer Temperatur stabilen Modifikation gebildet ist, die aber in ihrer anderen, bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation in einfachen Krystallen nicht bekannt sind. Der sogen. Cliftonit, reguläre Krystalle mit den physikalischen Eigenschaften des Graphit, in Meteoreisen gefunden, ist schon von G. Rose[3] als Paramorphose von Graphit nach Diamant erklärt worden, eine Erklärung, die nach der Entdeckung von Diamanten in Meteoreisen sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Als weitere Paramorphosen gelten die von Rutil nach Brookit und Anatas[4]; die Rutilprismen sind gegen einander und die Form von Brookit oder Anatas gesetzmässig orientirt. Ferner die Paramorphosen von Sillimanit nach Andalusit; in beiden Mineralien sind die Hauptaxen gleich orientirt[5]. Die Umwandlung von krystallisirtem Gadolinit, Orthit und andern complicirt zusammengesetzten Mineralien mit seltenen Erden[6] in amorphe Substanz von der gleichen Zusammensetzung ist wohl auch eine Paramorphose. A. Schrauf[7] hat Paramorphosen von Zinnober nach Metacinnabarit beschrieben.

---

[1] Vergl. oben S. 168 und R. Brauns, die optischen Anomalien der Krystalle. S. 81—130.

[2] Vergl. oben S. 169.

[3] Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten. Berlin 1863, S. 40. A. Brezina, Annalen des k. k. naturhist. Hofmuseums **4**, 102. 1889.

[4] M. Bauer, N. Jb. 1891, I. 217 u. 232.

[5] A. Sauer, Erläuterungen zu Blatt Gengenbach (Baden). S. 12. 1894.

[6] Vergl. W. C. Brögger, Z. Kr. **16**, 175.

[7] A. Schrauf, Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt **41**, 395. 1891.

Viele andere, bisher meist zu den Paramorphosen gerechnete Gebilde sind zu den Umwandlungs- oder Verdrängungspseudomorphosen zu zählen, da bei ihnen die eine Modifikation aus der andern nicht durch molekulare Umlagerung hervorgegangen ist. Auch bei einigen der genannten Mineralien kann es zweifelhaft sein, ob es echte Paramorphosen seien, die besten und typischen Repräsentanten der Paramorphosen sind die enantiotropen Körper, wie Boracit.

Die Umwandlungspseudomorphosen können aus dem ursprünglichen Mineral durch Aufnahme, Verlust oder Austausch von Bestandtheilen entstanden sein; wenigstens lässt sich die Umwandlung so schematisch erklären, wenn man die Zusammensetzung des neuen Minerals mit der des ursprünglichen vergleicht, thatsächlich wird mit der Umwandlung meistens ein Austausch von Bestandtheilen verbunden gewesen sein und der Vorgang nicht so einfach verlaufen, als es nach der Formelgleichung den Anschein hat. J. Roth trennt daher die Umwandlungspseudomorphosen in solche, die durch einfache, und andere, die durch complicirte Verwitterung entstanden sind, wir haben aber gesehen, dass sich der Verlauf der einfachen Verwitterung nicht scharf von dem der complicirten Verwitterung trennen lässt, und die Eintheilung der Pseudomorphosen hiernach begegnet der gleichen Schwierigkeit. Wir behalten daher die hier angegebene, von R. Blum aufgestellte Eintheilung bei.

Pseudomorphosen, die durch Aufnahme von Bestandtheilen entstanden sind, sind selten, weil die Krystallform wegen der mit der Umwandlung verbundenen Volumzunahme nicht erhalten bleibt. Beispiele wären die Pseudomorphosen von Silberglanz nach Silber, von Rotheisenstein nach Magneteisen, die aber auch dadurch zu Stande kommen können, dass aus dem Magneteisen durch kohlensäurehaltiges Wasser das Eisenoxydul gelöst wird, und Eisenoxyd zurückbleibt. Bei der Umwandlung von Anhydrit in Gyps ist wohl sicher nicht nur Wasser aufgenommen, sondern zugleich auch Calciumsulfat in Lösung fortgeführt worden. Wollte man die Pseudomorphosen von Malachit nach Rothkupfererz nur nach den Formeln der beiden Mineralien (Cu_2O und $CuCO_3.Cu(OH)_2$) beurtheilen, so würde man nur eine Aufnahme von Bestandtheilen (O, CO_2 und H_2O) anzunehmen haben, die Pseudomorphosen zeigen uns aber durch ihre eingefallenen Flächen, dass die Umwandlung auch mit einem sehr erheblichen Stoffverlust verbunden war.

Pseudomorphosen entstanden durch Verlust von Bestandtheilen, sind häufiger. Beispiele sind die Pseudomorphosen von Kalkspath nach Gay-Lussit ($CaCO_3.Na_2CO_3.5H_2O$), von Weissbleierz nach Phosgenit ($PbCO_3.PbCl_2$), entstanden durch Auslaugung des einen Bestandtheils. Pseudomorphosen von Anhydrit nach Gyps können durch die Einwirkung einer concentrirten Chlornatriumlösung auf Gyps entstehen, die von Kupfer nach Rothkupfererz durch verdünnte Säuren, die von Silberglanz nach

Rothgültigerz durch Schwefelalkalien. Die von Silber nach Rothgültigerz oder Stephanit geben uns den Beweis, dass bei der Verwitterung von Silbererzen das Silber in gediegenem Zustand zurückbleibt (S. 408); bekannt sind auch Pseudomorphosen von Kupfer nach Kupferlasur. Zu dieser Gruppe gehören ferner viele Pseudomorphosen von einer Modifikation einer dimorphen Substanz nach der andern, sofern diese durch Vermittlung eines Lösungsmittels und nicht durch molekulare Umlagerung aus der ersten hervorgegangen sind. Früher wurde dieser wesentliche Unterschied nicht beachtet und diese Pseudomorphosen zu den Paramorphosen gestellt. Die am besten untersuchten Beispiele sind die Pseudomorphosen von Kalkspath nach Aragonit [1] und von Aragonit nach Kalkspath [2]. Ausserdem sind wahrscheinlich hierher zu rechnen: die Pseudomorphosen von Markasit nach Schwefelkies, von Quarz nach Tridymit, von Pyrolusit nach Polianit.

Bei weitem die meisten Pseudomorphosen sind durch Austausch von Bestandtheilen entstanden, indem durch die Verwitterung des ursprünglichen Minerals Stoffe von ihm in Lösung gegangen und gleichzeitig andere aus der Lösung ausgeschieden wurden. Den Verlauf der Umwandlung haben wir meist in dem vorhergehenden Abschnitt verfolgt, hier seien nur einige der wichtigsten Beispiele genannt; es gehören hierher die Pseudomorphosen von:

- Goethit nach Schwefelkies (Verlust von S, Aufnahme von O und H_2O),
- Antimonblüthe nach Antimonglanz (Verlust von S, Aufnahme von O),
- Weissbleierz nach Bleiglanz (Verlust von S, Aufnahme von O und CO_2),
- Pyrolusit nach Manganit (Verlust von H_2O, Aufnahme von O),
- Brauneisenstein nach Eisenspath (Verlust von CO_2, Aufnahme von O und H_2O),
- Pyrolusit oder Psilomelan nach Manganspath oder Braunspath,
- Malachit nach Kupferlasur,
- Speckstein nach Dolomit (Verlust von $CaCO_3$ und CO_2, Aufnahme von SiO_2 und H_2O; ist vielleicht wie die von Speckstein nach Spinell eine Verdrängungspseudomorphose),
- Aragonit nach Gyps (Verlust von Schwefelsäure und Wasser, Aufnahme von Kohlensäure),
- Serpentin nach Olivin (Verlust von MgO oder FeO, Aufnahme von H_2O),
- Talk nach Tremolith (Abgabe von Kalk, Aufnahme von Wasser),
- Analcim nach Leucit (Verlust von K_2O, Aufnahme von Na_2O und H_2O),
- Kaolin nach Orthoklas (Verlust von K_2O und SiO_2, Aufnahme von H_2O),
- Grünerde oder Cimolit nach Augit,
- Hornblende nach Augit, der sogenannte Uralit ist, wie wir gesehen haben (S. 414), gleichfalls eine Umwandlungspseudomorphose.

[1] M. Bauer, N. Jb. 1886, I. 62. [2] M. Bauer, N. Jb. 1890, I. 12.

Noch viele andere Beispiele von Umwandlungspseudomorphosen liessen sich hier nennen, gehören doch die meisten Pseudomorphosen in diese Abtheilung.

Die Verdrängungspseudomorphosen entstehen nicht sowohl durch chemische Umwandlung des ursprünglichen Minerals, als vielmehr dadurch, dass dieses auf Bestandtheile der Lösung fällend einwirkte und selbst allmählich in Lösung geht; sie könnten deswegen auch als Fällungspseudomorphosen bezeichnet werden. Das neu entstandene Mineral hat mit dem ursprünglichen oft gar keinen Bestandtheil mehr gemein; es muss unter den Verhältnissen, die bei seiner Bildung geherrscht haben, schwerer löslich sein als das verschwundene, an dessen Stelle es getreten ist.

Zu dieser Gruppe von Pseudomorphosen kann man die eines Carbonats nach einem andern rechnen, z. B. solche von Eisenspath, Manganspath, Bitterspath, Zinkspath und andere nach Kalkspath[1], oft in paralleler Orientirung zu diesem; der leichter lösliche Kalkspath kann dabei fortgeführt werden, ehe seine Form von dem andern Carbonat ganz ausgefüllt ist, es entstehen hohle Pseudomorphosen. Aehnliche Gebilde können auch aus einfach isomorphen Ueberwachsungen entstehen, wenn die leichter lösliche Substanz durch Lösung entfernt wird[2]. Durch Umwandlung des niedergeschlagenen Eisenspaths oder Manganspaths entstehen schliesslich Pseudomorphosen von Rotheisenstein, Brauneisenstein, Manganit, Pyrolusit oder Psilomelan nach Kalkspath; der im Innern gebliebene Hohlraum wird oft von Quarz oder andern Mineralien ausgefüllt. Wie es scheint, ist auf analoge Weise ein Theil der Pseudomorphosen von Kalkspath nach Aragonit entstanden; der Aragonit ist von Bitterspath überzogen worden und unter dem Schutz dieser Rinde vollzog sich die Umkrystallisation des Calciumcarbonats[3]. Die Carbonatrinde wird manchmal nachträglich wieder gelöst und der Verlauf der Umwandlung liegt dann nicht mehr so klar zu Tage.

Auch die Pseudomorphosen von Steinsalz nach Carnallit, und die von Gyps oder Anhydrit nach Steinsalz sind wohl Verdrängungspseudomorphosen; ein schwerer lösliches Salz ist in beiden Fällen an Stelle eines leichter löslichen getreten.

Andere Beispiele für Verdrängungspseudomorphosen sind: Pseudomorphosen von Quarz, Hornstein oder Chalcedon nach Kalkspath; von denselben Mineralien nach Flussspath; wohl auch die von Speckstein nach Kalkspath und Quarz, von Kupfer nach Aragonit und andere. Manchmal ist nicht zu entscheiden, ob Verdrängungs-, Umwandlungs- oder Umhüllungspseudomorphosen vorliegen.

---

[1] Vergl. darüber oben S. 93 u. 368.
[2] A. Knop, Z. Kr. 4, 257. 1880.
[3] Vergl. M. Bauer, N. Jb. 1886, I.

Wie wir sehen, überwiegen unter den Verdrängungspseudomorphosen solche nach Kalkspath, und dies stimmt mit den früher mitgetheilten Beobachtungen überein, nach denen Kalkspath durch Salzlösungen leicht zerstört werden kann; ein Calciumsalz geht als Carbonat, Chlorid, Sulfat, Nitrat u. s. w. in Lösung und fällt aus der Lösung eine andere Verbindung aus, die sich innerhalb der Kalkspathform niederschlägt und die Pseudomorphose bildet. Jedoch ist der Verlauf nicht immer so einfach. Die Pseudomorphosen von Quarz oder Chalcedon nach Flussspath sind wohl sicher nicht auf so einfachem Wege entstanden, vielmehr wird man mit F. Zirkel[1] annehmen können, dass auf den Flussspath eine gemischte Lösung von kohlensaurem und kieselsaurem Natron (oder Kali) eingewirkt habe. Wie wir gesehen haben (S. 403), wird Flussspath durch eine Lösung von kohlensaurem Natron in Kalkspath und Fluornatrium umgewandelt; letzteres wird in Lösung fortgeführt, Kalkspath bleibt zurück; in Berührung mit kieselsaurem Alkali wird er gelöst, während Kieselsäure gefällt wird und so bleibt schliesslich Kieselsäure in Form von Flussspath übrig.

Die Umhüllungspseudomorphosen sind dadurch entstanden, dass ein Mineral ein anderes überkrustet hat, dann das ursprüngliche Mineral fortgeführt wurde und der entstandene Hohlraum leer geblieben ist oder durch ein beliebiges anderes Mineral oder Mineralgemenge ausgefüllt wurde (Ausfüllungspseudomorphosen oder ausgefüllte Umhüllungspseudomorphosen). Sobald es feststeht, dass die Umhüllung hier, in Gegensatz zu der bei den Verdrängungspseudomorphosen, nur auf mechanischem Wege zu Stande gekommen ist, haben diese Pseudomorphosen für uns keine weitere Bedeutung. Es gehören hierher wahrscheinlich die Ueberkrustungen von Schwerspath mit Quarz oder Schwefelkies, von Flussspath mit Quarz und andere. Als einfache mechanische Umhüllungspseudomorphosen sind die Steinsalzpseudomorphosen im Schieferthon des Röths u. s. w. zu nennen. Die Krystalle mögen von Thonschlamm bedeckt worden sein, ihre Substanz wurde dann gelöst und fortgeführt und der Hohlraum später von Thon ausgefüllt.

Wenn die Hülle, unter der der Hohlraum ausgefüllt wurde, später fortgeführt wird, lässt sich noch weniger als bei Erhaltung der Hülle entscheiden, ob eine Umhüllungs- oder Verdrängungspseudomorphose vorliegt.

R. Blum hat die Umhüllungspseudomorphosen überhaupt nicht abgetrennt, sondern sie zu den Verdrängungspseudomorphosen gestellt, weil bei dem Umhüllungsprocess die ursprüngliche Substanz stets ganz oder zum grössten Theil verschwunden ist und verdrängt wurde. Wir trennen sie von den Verdrängungspseudomorphosen, weil bei diesen eine chemische Reaktion zwischen dem vor-

[1] Naumann-Zirkel, Mineralogie. 12. Aufl. S. 136.

handenen Mineral und Bestandtheilen der Lösung stattfindet, bei den Umhüllungspseudomorphosen eine solche aber nicht nachzuweisen ist.

Weitere Bezeichnungsweisen. Für die auf verschiedene Weise entstandenen Pseudomorphosen sind ausser den hier gebrauchten noch manche andere Bezeichnungen vorgeschlagen worden. So nennt C. F. Naumann[1]:

Hypostatische Pseudomorphosen solche, welche durch den, von den Begrenzungsflächen eines Krystalls aus mechanisch erfolgten Absatz eines fremdartigen Minerals entstanden sind; es sind unsere Umhüllungspseudomorphosen.

Metasomatische Pseudomorphosen solche, welche durch substantielle Umwandlung eines Krystalls durch chemische Ersetzung seiner Substanz durch eine andere gebildet wurden; sie umfassen die andern Abtheilungen der Pseudomorphosen.

Im übrigen schliesst sich Naumann und später F. Zirkel der von Blum gegebenen Eintheilung an, mit dem Unterschied, dass Zirkel Umhüllungspseudomorphosen als besondere Abtheilung beibehält.

A. Kenngott[2] unterscheidet neben Paramorphosen und Pseudomorphosen noch Perimorphosen und Pleromorphosen:

„Paramorphosen sind diejenigen Gebilde, wo bei gleichbleibender Substanz innerhalb der ursprünglichen Krystallgestalt die kleinsten Theilchen ihre gegenseitige Lage veränderten“; sie decken sich mit unseren Paramorphosen, könnten auch noch die Pseudomorphosen wie die von Kalkspath nach Aragonit umfassen.

„Pseudomorphosen sind diejenigen Gebilde, wo sich die ursprüngliche Substanz der Krystalle chemisch verändert hat“; sie umfassen unsere Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen.

„Perimorphosen sind diejenigen Gebilde, wo die ursprünglichen Krystalle mit einer fremden Substanz bekleidet werden, und diese Bekleidung bildet eine Perimorphose. Die Substanz der ursprünglichen Krystalle innerhalb der Bekleidung kann entweder unverändert erhalten bleiben, oder später fortgeführt werden, der leere Raum kann entweder unverändert bleiben, oder von neuem ausgefüllt werden, die Bekleidung bildet eine Perimorphose“. Die Perimorphosen Kenngott's umfassen einen Theil unserer Verdrängungs- und Umhüllungspseudomorphosen.

„Pleromorphosen sind diejenigen Gebilde, welche dadurch entstehen, dass die ursprüngliche Substanz von Krystallen fortgeführt wird und neue

---

[1] Elemente der Mineralogie.

[2] Uebersicht der Resultate miner. Forschungen in den Jahren 1856 und 1857. S. 204. Citirt nach R. Blum, III. Nachtrag. S. 6.

Substanz den leer gewordenen Raum erfüllt, gleichviel ob der Krystallbau durch eine Perimorphose oder durch seine ursprüngliche Umgebung bewahrt wurde, ob die Fortführung der ursprünglichen Substanz und der Absatz neuer hinzugeführter Substanz sich unmittelbar folgen, oder ob nach der Fortführung der ursprünglichen Substanz der leergewordene Raum eine Zeit lang unerfüllt bleibt und die Ausfüllung durch neuen Absatz erst später erfolgt. Will man die unmittelbare Folge des Absatzes neuer Substanz und die später erfolgende Ausfüllung unterscheiden, das heisst den Unterschied der Zeit festhalten, so kann man die Pleromorphosen als syngenetische und epigenetische unterscheiden". Auch die Pleromorphosen würden einen Theil der Verdrängungs- und Umhüllungspseudomorphosen umfassen.

Irgend ein besonderer Vorzug lässt sich dieser, von Kenngott vorgeschlagenen Eintheilung und Benennung der Pseudomorphosen nicht nachrühmen.

E. Geinitz hat in seiner Abhandlung „Zur Systematik der Pseudomorphosen"[1] eine systematische Eintheilung gegeben, bei der lediglich die chemischen Beziehungen der Substanzen des ursprünglichen und pseudomorphen Minerals maassgebend waren, und unterscheidet hiernach:

1) Paramorphosen = Pseudomorphosen, entstanden ohne Verlust und ohne Aufnahme, durch molekulare Umsetzung von Bestandtheilen.

2) Apomorphosen = Pseudomorphosen, entstanden durch Verlust von Bestandtheilen.

3) Epimorphosen = Pseudomorphosen, entstanden durch Aufnahme von Bestandtheilen.

4) Partielle Allomorphosen = Pseudomorphosen, entstanden durch Austausch von Bestandtheilen mit noch nachweisbarem Zusammenhange zwischen den Substanzen des ursprünglichen und des pseudomorphen Minerals.

5) Totale Allomorphosen = Pseudomorphosen, entstanden durch Austausch von Bestandtheilen ohne jenen Zusammenhang.

In Gegensatz zu Blum will E. Geinitz die Verdrängungspseudomorphosen nicht anerkennen, da sie auch durch einen Austausch von Bestandtheilen zu Stande kommen, wie die Umwandlungspseudomorphosen; jedoch scheint dies doch nicht ganz berechtigt. Es wird doch nicht wohl angängig sein, die Verdrängung von Kalkspath durch Zinkspath etwa mit der Umwandlung des Olivin in Serpentin auf eine Stufe zu stellen, uns scheint es vielmehr der Sache entsprechend, die Verdrängungspseudomorphosen von den Umwandlungspseudomorphosen zu trennen, so wie wir es gethan haben.

---

[1] T. M. M. **2,** 489—498. 1880.

IV. Die als Versteinerungsmittel auftretenden Mineralien.

Die als Versteinerungsmittel auftretenden Mineralien sind zweifellos aus Lösungen abgesetzt und sind entstanden entweder durch eine Umkrystallisation des ursprünglichen Stoffes, oder durch chemische Umwandlung desselben, Verdrängung oder Umhüllung, ganz wie die Pseudomorphosen. Es kommt hier noch hinzu, dass der Thierkörper selbst durch seinen Verwesungsprocess eine Rolle spielt, wodurch das verhältnissmässig häufige Auftreten von Sulfiden, besonders von Schwefelkies, zu erklären ist.

Durch Umkrystallisation ist aus Aragonitsubstanz Kalkspath hervorgegangen, durch chemische Umwandlung mag der Gyps entstanden sein; aus Korallenkalk ist Phosphorit geworden. Durch Verdrängung ist Eisenspath, Brauneisenstein oder Rotheisenstein entstanden, oder die beiden letzteren sind aus Eisenspath durch dessen Verwitterung entstanden. Durch Verdrängung ist ferner, wie bei den entsprechenden Pseudomorphosen, Psilomelan, Weissbleierz, Zinkspath oder Zinkblüthe entstanden. Diese Carbonate treten in der Nähe von Blei- und Zinklagerstätten (im Muschelkalk bei Tarnowitz in Schlesien und Wiesloch in Baden) als Versteinerungsmittel auf, und konnten dem Calciumcarbonat gegenüber, das vielleicht ursprünglich in den organischen Resten vorhanden war, eine Massenwirkung entfalten. Quarz, Chalcedon und Opal, die vorzugsweise als Versteinerungsmittel von Pflanzen auftreten, sind durch die Stoffe, die sich bei der Verwesung der Pflanzen gebildet haben (Huminsäuren), aus ihren Lösungen (von kieselsauren Alkalien) gefällt. Durch die reducirende Wirkung der verwesenden Organismen sind die Sulfide aus ihren Lösungen ausgeschieden worden, so Schwefelkies in fast allen Formationen, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz neben gediegen Kupfer im Kupferschiefer bei Mansfeld, Bleiglanz und Kupferglanz in Zechstein bei Frankenberg u. s. w. Durch Umwandlung mag aus diesen Malachit, Kupferlasur, vielleicht auch Weissbleierz, Bleivitriol und Wulfenit entstanden sein; der Schwefelkies ist häufig in Brauneisenstein oder Goethit umgewandelt.

Im Ganzen sind etwa die folgenden Mineralien als Versteinerungsmittel beobachtet worden[1]:

Kalkverbindungen: Kalkspath und Aragonit, Dolomit, Gyps, Phosphorit, Flussspath.

Eisenverbindungen: Eisenspath, Eisenglanz und Rotheisenstein, Brauneisenstein, Goethit, Schwefelkies, Vivianit.

---

[1] R. Blum, Die Pseudomorphosen des Mineralreichs. 1. Nachtrag 152—213. 2. Nachtrag 125—128. 3. Nachtrag 265—273. 4. Nachtrag 170—179. G. Bischof, Lehrbuch der physikalischen und chemischen Geologie I, 179. J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie I, 605.

Manganverbindungen: Psilomelan.

Baryumverbindungen: Schwerspath.

Strontiumverbindungen: Cölestin, in den Kammern von Ammoniten auch Strontianit.

Kupferverbindungen: gediegen Kupfer, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Malachit und Kupferlasur.

Bleiverbindungen: Bleiglanz, Weissbleierz, Bleivitriol und Wulfenit.

Zinkverbindungen: Zinkblende, Zinkspath und Zinkblüthe.

Quecksilberverbindungen: Zinnober.

Schwefel: gediegen.

Kieselsäure: Quarz, Hornstein, Feuerstein, Chalcedon, Opal.

Silicate: Chlorit, Talk.

Achter Theil.

Die Constitution der Mineralien.

Die Summe der Erfahrungen, die man durch Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Mineralien und ihres Verhaltens bei einer Aenderung des Aggregatzustandes, aus den Beziehungen zwischen Form und Zusammensetzung, aus der gelungenen Nachbildung, dem Studium ihrer Verwitterung oder aus absichtlich eingeleiteten Umwandlungsvorgängen, aus den Substitutions- und Spaltungsprodukten gewonnen hat, hat man benutzt, um über die Stellung der Atome im Molekül Aufschluss zu gewinnen. Wenn auch dieses in vielen Fällen bis zu einem gewissen Grade gelungen zu sein scheint, so können wir doch über die Constitution der Mineralien zur Zeit noch nichts Bestimmtes aussagen, weil wir ihr Molekulargewicht nicht kennen und somit nicht wissen, eine wie grosse Zahl von Atomen zu einem Molekül vereinigt ist. Alle Fragen nach der chemischen Constitution der Mineralien bleiben daher noch ohne Antwort. Eine solche darauf zu finden, ist eine der wichtigsten Aufgaben der chemischen Mineralogie.

Zur Zeit können selbst die einfacheren Fragen über die Natur einer Verbindung und die Stellung der Atome in dem Molekül oft nicht entschieden werden. Die quantitative Analyse macht uns mit dem Verhältniss bekannt, in dem die Atome der verschiedenen Elemente in einer Verbindung vereinigt sind, und für die meisten Mineralien kennen wir jetzt das Verhältniss, nur bei complicirteren Verbindungen sind wir darüber noch im Unklaren. Erst wenn über das Verhältniss der Atome, das in der empirischen Formel seinen Ausdruck findet, kein Zweifel mehr ist, können wir auf Grund unserer weiteren Erfahrungen versuchen, die Bindung der Atome zu ergründen. So lange keine Gründe dagegen sprechen, rechnet man hierbei mit der kleinsten Zahl von Atomen, die in der einfachsten empirischen Formel enthalten ist. Bisweilen lehren Versuche oder bestimmte Ueberlegungen, dass die Atomzahl doch grösser ist, und um dem gerecht zu werden, haben wir die Atomzahlen in der empirischen Formel zu verdoppeln, oder, entsprechend den gemachten Erfahrungen, zu vervielfachen; es lässt sich so manchmal das Minimum des Molekulargewichtes ermitteln.

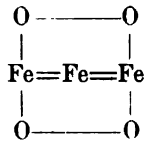
Die Fragen nach der Bindung der Atome drehen sich zunächst darum, ob diese in dem einen Molekül wie in dem andern verbunden seien, und die Krystalle aus lauter gleichen Molekülen bestehen, Atomverbindungen seien, oder ob Atome in einem Theil der Moleküle in anderer Weise gebunden seien als in dem übrigen Theil, ob also die Krystalle aus ungleichartigen Molekülen bestehen, Molekülverbindungen seien. Die Unterscheidung zwischen Atom- und Molekülverbindung ist gemacht worden, weil gewisse Verbindungen nach der herrschenden Valenzlehre nicht als Atomverbindungen aufgefasst werden können. Sobald unsere Ansichten über die Werthigkeit umgestaltet werden, fällt vielleicht jeder Grund zu einer solchen Unterscheidung fort, bis dahin aber können wir sie beibehalten, um so eher, als die Theorie von der Krystallstruktur auch für den Bau der Molekülverbindungen eine Erklärung gefunden hat. Die Fragen, die weiter im Speciellen auftauchen, sind die, ob in der Vereinigung von schweren Metallen eine Legirung oder isomorphe Mischung vorliege, ob eine Verbindung ein Sulfid sei oder ein Sulfosalz, ob eine andere zu den Oxyden oder zu den Sauerstoffsalzen zu rechnen sei, ob eine dritte ein einfaches Salz, eine Mischung oder ein Doppelsalz sei, ob eine vierte neben andern Molekülen noch Wassermoleküle enthalte, oder ob der Wasserstoff und Sauerstoff in jenen andern gebunden sei.

Legirungen können von isomorphen Mischungen unterschieden werden, sobald sich ihr Schmelzpunkt feststellen lässt. Bei isomorphen Mischungen liegt dieser zwischen dem Schmelzpunkt der Componenten und ist von deren Mengenverhältniss abhängig[1], bei Legirungen liegt er unter dem Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden Metalls[2]. Legirungen sind also mechanische Gemenge von Metallen, deren Schmelzpunkt durch die gegenseitige innige Berührung herabgedrückt wird. Amalgame können als Lösungen von Metallen in Metall (Quecksilber) aufgefasst werden, denn sie gehorchen den Gesetzen über die Dampfdrucke von Lösungen[3].

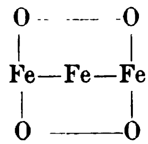
Sulfid oder Sulfosalz, Oxyd oder Sauerstoffsalz. Die Frage, ob eine Schwefelverbindung ein Sulfid oder Sulfosalz sei, lag namentlich für Kupferkies und Buntkupfererz vor und ist durch die Nachbildung aus einem Sulfosalz dahin entschieden worden, dass die beiden Mineralien als Sulfosalze zu betrachten sind (vergl. oben S. 262). Für gewisse Sauerstoff-Verbindungen handelt es sich darum, ob sie Oxyde oder Sauerstoffsalze seien. Ein Beweiss dafür, dass das eine oder andere vorliege, kann in vielen Fällen bis jetzt nicht erbracht werden. Spinell $MgAl_2O_4$ wird von Groth als ein Salz der Säure AlO.OH aufgefasst, wir würden ihn eher als ein Salz der

[1] Vergl. oben S. 197.
[2] Vergl. oben S. 68.
[3] Vergl. W. Ostwald, Allgem. Chemie I. 2. Aufl. S. 737.

Säure $H_2Al_2O_4$[1] betrachten. Dasselbe gilt für die übrigen Glieder der Spinellgruppe. Stephen H. Emmens dagegen hält das Magneteisen, das zur Spinellgruppe gezählt wird, für eine Verbindung von vierwerthigem Eisen mit zweiwerthigem Sauerstoff und giebt ihm die Formel:



Die magnetischen Eigenschaften des Magneteisens erklärt er durch das in den Oxyden enthaltene, nicht mit Sauerstoff verbundene Eisen. Da Eisen als vierwerthig sonst nicht bekannt ist, würde man es eher als zwei- und dreiwerthig anzunehmen haben:



Auch für diese Annahme sind weitere Beweise nicht erbracht und wir sehen, wie sehr in der Deutung von so verhältnissmässig einfachen Verbindungen die Meinungen auseinander gehen können. Der seltene Jeremejewit, $BAlO_3$, kann als Aluminiumborat, aber auch als Doppeloxyd $B_2O_3 . Al_2O_3$ oder vielleicht gar als isomorphe Mischung dieser beiden Oxyde betrachtet werden. Braunit Mn_2O_3 ist wahrscheinlich $MnO . MnO_2$, ob diese Verbindung aber ein Doppeloxyd sei oder ein Salz, manganigsaures Manganoxydul, wie Groth es auffasst, ist nicht zu entscheiden. Titaneisen wird von Groth wegen seiner Zusammensetzung und Krystallform als isomorphe Mischung von Fe_2O_3 und Ti_2O_3 betrachtet, obwohl es hexagonal-tetartoëdrisch, Fe_2O_3 aber als Eisenglanz hexagonal-rhomboëdrisch krystallisirt. Es ist aber bisher nicht gelungen, das Vorhandensein von Ti_2O_3 in dem Mineral nachzuweisen, die Analyse ergiebt vielmehr als wesentliche Bestandtheile Titansäure (TiO_2) und Eisenoxydul (FeO) und hiernach kann es nur als titansaures Eisenoxydul $FeTiO_3$ aufgefasst werden[2]. So liessen sich noch mehr Beispiele anführen, die darthun, dass wir oft sogar auf die zunächst liegenden Fragen keinen Bescheid geben können.

Doppelsalze nennt man solche Verbindungen, die wenigstens zwei

[1] Al—O—H
OO
| |
Al—O—H siehe N. Jb. 1894, I, 222.

[2] Th. Koenig u. O. von der Pfordten, B. B. **22,** 1485—1494. 1889.

Salze in stöchiometrisch definirbarem Verhältniss enthalten. Die Frage, ob eine Verbindung ein einfaches Salz oder ein Doppelsalz sei, ist am sichersten nach den Eigenschaften ihrer Lösung zu entscheiden. Die Lösung eines einfachen Salzes enthält eine Art von elektrisch neutralen Molekülen und die Ionen dieser Verbindung, oder nur diese; die Lösung eines Doppelsalzes enthält zwei Arten von elektrisch neutralen Molekülen und die Ionen der Componenten, oder nur die Ionen. In einer Lösung eines Doppelsalzes diffundiren die beiden Salze mit ungleicher Geschwindigkeit; und wenn die Lösungen der Componenten vereinigt werden, so tritt keine merkliche Wärmeentwicklung ein.

Eine Lösung von *Chlorkalium* enthält Moleküle KCl und die Ionen K und Cl, oder bei genügender Verdünnung nur diese. Eine Lösung von *Carnallit* enthält Moleküle KCl und $MgCl_2$ und Ionen K, Mg, Cl, oder bei genügender Verdünnung nur diese. Eine Lösung der Verbindung K_2PtCl_6 enthält nur Moleküle K_2PtCl_6, nicht aber KCl und $PtCl_4$, und Ionen 2K und $PtCl_6$, nicht aber Platinionen; eine Lösung von *Ferrocyankalium* enthält nur Moleküle $K_4Fe(CN)_6$ und Ionen K und $Fe(CN)_6$, nicht aber Eisenionen. Die erste, dritte und vierte Verbindung sind nach ihrem Verhalten in Lösungen einfache Salze (der Chlorwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure), die zweite ist ein Doppelsalz, bestehend aus Molekülen KCl und $MgCl_2$.

Doppelsalze, deren Componenten in Wasser löslich sind, aber sehr verschiedene Löslichkeit besitzen, können durch Auflösung gespalten werden, so dass vorzugsweise der eine Component in Lösung geht, der andere sich in festem Zustand wieder theilweise ausscheidet[1]. Ist nur der eine Component merkbar löslich, der andere nicht, so kann ersterer durch Wasser ausgelaugt werden, um so mehr, je grösser die Angriffsfläche ist. Aus den Sodalithen[2] lässt sich je nach ihrer Zusammensetzung NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaJ, NaSH durch reines Wasser abspalten, während ihr Silicat zurückbleibt; es ist daraus zu schliessen, dass das Silicat mit jenen Salzen nur locker gebunden ist, wie die Componenten in Molekülverbindungen. Aus Gaylüssit $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$ kann Na_2CO_3 durch Wasser ausgelaugt werden, er ist deswegen als Doppelsalz zu betrachten. Aus dem chlorhaltigen Boracit lässt sich dagegen kein Chlorid auslaugen. Die Annahme, dass er Moleküle $MgCl_2$ enthalte, erscheint daher nicht berechtigt.

Verbindungen, deren Bestandtheile in Wasser nicht löslich sind, können sowohl einfache Salze als auch Doppelsalze sein, eine sichere Entscheidung ist nicht zu erbringen. Nach den Versuchen von Lemberg und Thugutt scheint es, als ob viele Silicate eher als Doppelsalze denn als einfache Salze zu betrachten seien.

Doppelsalze sind von Mischungen dadurch zu unterscheiden, dass ihre Componenten in stöchiometrisch definirbarem Verhältniss stehen und dass sie

[1] Vergl. oben S. 84, Carnallit.
[2] Thugutt, Mineralchem. Studien. S. 83.

nach ihren physikalischen Eigenschaften ausserhalb der Mischungsreihe ihrer Componenten fallen. Beispiele dafür haben wir bereits früher[1] kennen gelernt. Aber nicht alle Verbindungen, die, wie Doppelsalze, aus zwei auch für sich allein bekannten Salzen bestehen, müssen als Molekülverbindungen aufgefasst werden, sie können vielfach gerade so gut als Atomverbindungen angesehen werden. Dolomit wird jetzt fast allgemein als Doppelsalz $CaCO_3 . MgCO_3$ betrachtet und auch wir haben ihn oben so genannt; er kann aber auch eine chemische Verbindung sein, zusammengesetzt nach der Formel

$$CaMgC_2O_6 \text{ oder}$$

$$O = C \begin{matrix} \diagup O - Ca - O \diagdown \\ \diagdown O - Mg - O \diagup \end{matrix} C = O.$$

Alle seine von Kalkspath und Magnesit abweichenden Eigenschaften lassen sich bei dieser Annahme mindestens ebenso gut erklären als bei der andern, dass er ein Doppelsalz sei. Da dieses Molekül weniger symmetrisch ist, als das von Kalkspath:

$$O = C \begin{matrix} \diagup O - Ca - O \diagdown \\ \diagdown O - Ca - O \diagup \end{matrix} C = O.$$

so liesse sich hieraus sogar die niedere Symmetrie des rhomboëdrisch-tetartoëdrischen Dolomits gegenüber dem rhomboëdrisch-hemiëdrischen Kalkspath erklären[2].

Diopsid wird von Retgers als Doppelsalz[3] $CaSiO_3 . MgSiO_3$ betrachtet, er könnte geradeso gut als Atomverbindung $CaMgSi_2O_6$ aufgefasst werden:

$$O = Si \begin{matrix} \diagup O - Ca - O \diagdown \\ \diagdown O - Mg - O \diagup \end{matrix} Si = O.$$

Wassergehalt. Aus Verbindungen, die in irgend einer Form die Bestandtheile des Wassers enthalten, entweicht Wasser, sobald sie unter wesentlich andere Bedingungen gebracht werden, als die waren, unter denen sie entstanden sind; namentlich kann trockne Luft oder Temperaturerhöhung den Austritt von Wasser bewirken. Die Rolle des Wassers oder seiner Bestandtheile in den Verbindungen kann nach der heute geltenden Anschauung verschieden sein; sie können in deren Molekülen jedenfalls chemisch gebunden sein wie in einer Atomverbindung; es wird aber auch von vielen angenommen, dass sie als Wassermoleküle zwischen die Moleküle der Verbindung gelagert seien; im ersten Fall pflegt man das Wasser Constitutionswasser, im andern Fall Krystallwasser zu nennen. Die Bezeichnung „Constitutionswasser" ist nicht so zu verstehen, als ob in jenen Verbindungen H und O

[1] Vergl. oben S. 207.

[2] Vergl. F. Becke, Ueber Dolomit und Magnesit und die Ursache der Tetartoëdrie des ersteren. T. M. M. **11**, 257.

[3] Vergl. oben S. 213.

als H_2O enthalten sei, sondern sie soll nur ausdrücken, dass die Bestandtheile des durch Temperaturerhöhung u. s. w. ausgetriebenen Wassers an der Zusammensetzung der Atomverbindung, an ihrer „Constitution", theilnehmen. In diesem Sinne sind wasserhaltig viele Basen und Säuren, viele saure und basische Salze.

Als Krystallwasser wird das Wasser namentlich dann angesprochen, wenn es nach der herrschenden Valenzlehre nicht in die Atomverbindung untergebracht werden kann. Es kann alsdann angenommen werden, dass die Wassermoleküle für sich ein Raumgitter bilden, das in das Raumgitter der andern Verbindung eingelagert ist (S. 116). Der Wassergehalt hängt wesentlich von den Bedingungen ab, die bei der Entstehung der Krystalle geherrscht haben, besonders von der Temperatur (S. 87), den Lösungsgenossen (S. 144) und dem Wassergehalt des festen Salzes, mit dem die Lösung etwa in Berührung ist (S. 96). Beispiele dafür haben wir bereits früher kennen gelernt und gesehen, dass dieselbe Verbindung je nach den herrschenden Verhältnissen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren kann.

Sobald aber eine, die Bestandtheile des Wassers enthaltende Verbindung nach der Werthigkeit ihrer Elemente eine Atomverbindung sein kann, bleibt es oft unentschieden, ob sie das Wasser als Constitutions- oder als Krystallwasser enthalte. Krystallwasser ist nach unserer Ansicht nur locker gebunden und daher leicht aus der Verbindung zu vertreiben. Man hat deswegen geglaubt, alles Wasser, das sich leicht austreiben lässt, sei Krystallwasser, hat aber bald gefunden, dass bei sehr verschiedenen Temperaturen Wasser aus Verbindungen entweicht, aus manchen schon bei gewöhnlicher Temperatur, aus andern unter 100°, aus wieder andern bei 100°, 200°, 300° oder 350°. Eine Temperaturgrenze, unterhalb der das Krystallwasser, oberhalb der das Constitutionswasser entwiche, lässt sich nicht angeben. In der Regel wird das Wasser, das erst in der Glühhitze entweicht, als Constitutionswasser betrachtet.

Man hat ferner gefunden, dass Verbindungen, aus denen Wasser ausgetrieben ist, in wasserhaltiger Umgebung bald wieder Wasser aufnehmen, bald dies nicht thun und hat geglaubt, hiernach die Unterscheidung durchführen zu können; für alle Substanzen, die das Wasser wieder aufnehmen, wäre anzunehmen, dass sie es als Krystallwasser enthalten. Wenn bei der Wiederaufnahme des Wassers eine vorübergehende theilweise Auflösung der Substanz vollständig ausgeschlossen ist, so liegt es allerdings für unsere Anschauung nahe, dieses Wasser als Krystallwasser zu betrachten, weil wir uns eher vorstellen können, dass Wassermoleküle zwischen die Salzmoleküle eintreten, als dass Wasser durch eine entwässerte Verbindung dissociirt werde und als H und O, oder H und OH sich mit der Verbindung verbinde.

Auch die mit dem Wasserverlust verbundenen Aenderungen der physikalischen Eigenschaften lassen sich besser verstehen, wenn man die Annahme

von Krystallwasser gelten lässt. Durch den Wasserverlust werden die Krystalle trüb, können aber durch Einlegen in Oel wieder geklärt werden und sind dann, wie vorher, der optischen Untersuchung zugänglich. Es zeigt sich, dass sich die optischen Eigenschaften wohl geändert haben, aber doch so, dass aus ihnen immer noch auf eine gesetzmässige Lagerung der Theilchen geschlossen werden kann. Heulandit verhält sich nach dem durch Erhitzen eingetretenen Wasserverlust optisch wie ein rhombischer Krystall[1], während er vorher das Verhalten monokliner Krystalle zeigte; im Oel liegend bleibt er bei der Abkühlung unverändert, während er an der Luft, wenn die Erhitzung nicht zu stark war, wieder Wasser aufnimmt und damit die früheren Eigenschaften wieder annimmt. Das Krystallgebäude ist demnach durch den Wasserverlust nicht zerstört worden und die eintretende Trübung kann so gedeutet werden, dass durch den Austritt der Wassermoleküle feine Poren entstanden sind, durch die das Licht total reflektirt wurde; durch Oel wurde die Totalreflexion aufgehoben und die Substanz wieder klar und durchsichtig. Wenn aber mit dem Wasseraustritt das Krystallgebäude zerstört und die Verbindung zersetzt wird, würden wir eher annehmen, dass dieses Wasser, dessen Verlust solche Folgen hat, Constitutionswasser sei.

Da wir für diejenigen wasserhaltigen Verbindungen, die nach der Werthigkeit ihrer Elemente das Wasser nicht chemisch gebunden enthalten können, die Annahme gelten lassen, dass sie Molekülverbindungen seien, können wir auch von andern wasserhaltigen Verbindungen erwarten, dass sie Krystallwasser enthalten, auch wenn die Werthigkeit der Elemente nicht zu dieser Annahme zwingt. Dass aber thatsächlich das Wasser in diesen Verbindungen als solches vorhanden sei, können wir nicht beweisen und wir nehmen es nur dann als wahrscheinlich an, wenn das ausgetriebene Wasser wieder aufgenommen wird.

Constitutionswasser. Saure und basische Salze. Welche Rolle das Constitutionswasser in Salzen spielt, können wir mit einiger Sicherheit nur für Basen und Säuren und für solche Salze entscheiden, die ausser den Bestandtheilen des Wassers nur Bestandtheile einer Säure und ein Metall enthalten. Die sauerstoffhaltigen Basen sind in ihrer wässerigen Lösung in Metallionen (Kationen) und Hydroxylionen dissociirt, wir können daher annehmen, dass sie in festem Zustand Hydroxyl — OH — mit dem Metall verbunden enthalten. Die Säuren enthalten in ihrer wässerigen Lösung Ionen von Wasserstoff und den Säurerest (Anion), wir können daher annehmen, dass in ihnen Wasserstoff mit dem Säurerest verbunden sei. Bei der Neutralisation einer Base durch eine Säure verbinden sich die Hydroxylionen der Base mit den

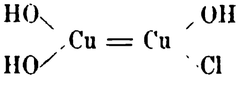
[1] F. Rinne, N. Jb. 1887, II. 37 und besonders Sitzungsber. d. k. Pr. Akad. d. Wissensch. **46**, 1163—1207. 1890.

Wasserstoffionen der Säure zu Wasser, und in der Lösung bleiben Metall- und Säureionen (Kationen und Anionen), die je nach der Verdünnung dissociirt bleiben oder zu einer Verbindung sich vereinigen, die man **Salz** nennt.

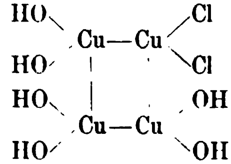
Die Lösung ist neutral, sobald eine den Ionen des Metalls äquivalente Menge von Ionen des Säurerestes zugegen ist, sie ist basisch, wenn sie noch Hydroxylionen, sauer, wenn sie noch Wasserstoffionen enthält.

Auf Grund dieser Vorstellung können wir ein Salz ableiten entweder von einer Base, indem wir uns ihre Hydroxylgruppen durch äquivalente Säurereste ersetzt denken, oder von einer Säure, indem wir uns deren Wasserstoff durch äquivalente Metallatome ersetzt denken. Eine Säure, in der alle Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt sind, bildet mit diesen ein **neutrales Salz**; Beispiel: K_2SO_4, $PbCl_2$. Ist nur ein Theil des Wasserstoffs durch Metallatome ersetzt, so nennt man die Verbindung ein **saures Salz**; Beispiel: $KHSO_4$. Ist nur ein Theil des Hydroxyls einer Base durch einen Säurerest ersetzt, so nennt man die Verbindung ein **basisches Salz**; Beispiel: Pb(OH)Cl (Laurionit), $Fe(OH)SO_4.3H_2O$ (Hohmannit). Eine andere Gruppe von basischen Salzen kann von einer Säure abgeleitet werden, in der der Wasserstoff nicht durch Metall, sondern durch basische Atomgruppen, die einwerthigen AlO, $Al(OH)_2$, Mg(OH), Zn(OH), die zweiwerthigen Pb_2O, Al(OH) u. s. w. ersetzt ist. Beispiel: $(Pb_2O)Cl_2$ (Matlockit). Zn(Zn.OH) AsO_4 (Adamin).

Manche Salze lassen beim Erhitzen soviel Wasser entweichen, dass sie nicht einfach als basische Salze gedeutet werden können. Ist anzunehmen, dass sie das Wasser als Hydroxyl enthalten, so werden diese Verbindungen **überbasische Salze** genannt. Es kann aber oft unentschieden bleiben, ob solche Salze Atomverbindungen, Molekülverbindungen von Salz und Base oder Molekülverbindungen von Salz und Wasser seien. Solche Zweifel bestehen schon für den verhältnissmässig doch sehr einfach zusammengesetzten **Atacamit**, dessen empirische Formel $Cu_2ClH_3O_3$ ist. Durch Erhitzen auf 250° wird er zerlegt in Wasser, Kupferchlorid und Kupferoxyd; die Zerlegung geht aber bei jener Temperatur nur sehr langsam vor sich. E. **Ludwig**[1] schliesst daraus, dass der Wasserstoff zu der Constitution des Atacamit-Moleküls wesentlich gehöre und als Hydroxyl darin enthalten sei; er betrachtet den Atacamit als Atomverbindung mit vierwerthigem Kupfer zusammengesetzt nach der Formel:



oder

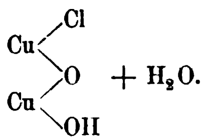


[1] T. M. M. 1873, S. 35—38.

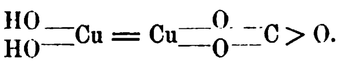
Sobald das Kupfer jedoch zweiwerthig angenommen wird, muss Atacamit als Molekülverbindung angesehen werden. Ist das Wasser Constitutionswasser, so wäre Atacamit ein überbasisches Salz und zusammengesetzt nach der Formel:

$$Cu(OH)Cl.Cu(OH)_2.$$

Wenn das Wasser aber nur theilweise als Constitutionswasser anzunehmen ist, wie J. Dupont und H. Jansen[1] meinen, weil nach ihren Beobachtungen bei 200° $^2/_3$, bei 250° der Rest seines Wassers entweicht, wäre Atacamit ein basisches Salz mit Krystallwasser, zusammengesetzt etwa nach der Formel:



Da Atacamit durch Einwirkung einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron in Malachit $CuCO_3.Cu(OH)_2$ übergeht, so ist anzunehmen, dass dieser eine ähnliche Constitution habe als jener. G. Tschermak[2] drückt daher die Zusammensetzung des Malachit durch die folgende Strukturformel aus:



Ob diese Formel der Constitution des Malachit entspreche, können wir ebenso wenig bestimmt entscheiden wie für Atacamit, und wie diese beiden Mineralien lassen andere basische, überbasische und saure Salze eine mehrfache Deutung zu, namentlich über die Rolle, welche der Wasserstoff in ihnen spielt.

Molekülgrösse. Noch viel weniger Auskunft als über die Bindung der Atome in einer Verbindung, können wir über die Grösse des Moleküls geben; im besten Fall können wir bis jetzt das Minimum des Molekulargewichts bestimmen, das wahre Molekulargewicht ist uns zur Zeit nicht bekannt. Die Möglichkeit, es auch für feste Körper zu ermitteln, scheint aber nicht mehr so ganz aussichtslos, seit van't Hoff darauf hingewiesen hat, dass gewisse feste Körper als feste Lösungen betrachtet werden können[3]; es handelt sich nur darum, Methoden ausfindig zu machen, nach denen aus den Eigenschaften fester Lösungen das Molekulargewicht ebenso zuverlässig bestimmt werden kann, wie es aus den Eigenschaften flüssiger Lösungen bereits möglich ist.

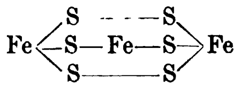
Das Minimum des Molekulargewichtes lässt sich aus dem Verlaufe von chemischen Reaktionen ermitteln, oder auch, aber viel weniger sicher, aus gewissen Analogien erschliessen.

---

[1] Bull. soc. chim. [3] **9**, 193. 1893.
[2] T. M. M. 1873, S. 41.
[3] Vergl. oben S. 97 und 115.

Wie wir gesehen haben, nimmt die Dampfdichte des Schwefeldampfes mit sinkender Temperatur zu und es lässt sich daraus schliessen, dass die Moleküle des krystallisirten Schwefels aus einer grösseren Zahl von Atomen bestehen und sich seine Modifikationen durch die Zahl der Atome im Molekül unterscheiden. Wie gross die Zahl aber sei, können wir nicht sagen.

Da Schwefelkies in einer Schwefelatmosphäre durch Erhöhung der Temperatur in Magnetit[1], und Magnetit durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom in Schwefelkies umgewandelt werden kann, meint E. Weinschenk[2], dass auch der Schwefelkies, wie der Magnetit, aus einer Verbindung von zweiwerthigen mit dreiwerthigen Eisenatomen bestehe; im einfachsten Falle wäre das Molekulargewicht der Verbindung FeS_2 zu verdreifachen:



Zu einer ähnlichen Ansicht über die Constitution des Schwefelkieses und gleichzeitig zu einer Erklärung für die Dimorphie der Verbindung FeS_2 ist A. P. Brown[3] geführt worden. Wenn die beiden Mineralien mit neutraler Kupfersulfatlösung in Kohlensäureatmosphäre bei 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt werden, so lösen sie sich auf und werden zu Sulfaten oxydirt, und zwar lieferte von Markasit das gesammte Eisen nur Oxydulsulfat, von Schwefelkies dagegen lieferte nur etwa $^1/_5$ Oxydulsulfat. Es wird daher angenommen, dass im Markasit nur zweiwerthiges Eisen, in Schwefelkies etwa $^1/_5$ zweiwerthiges und $^4/_5$ dreiwerthiges Eisen enthalten sei, Markasit also Ferrosulfid, Schwefelkies Ferroferrisulfid sei, zusammengesetzt etwa nach der Formel $\overset{II}{Fe}S_2.\overset{III}{Fe_4}S_8$.

Für die beiden Modifikationen des Quecksilbersulfids hat A. Schrauf aus dem Molekulargewicht von HgS und dem specifischen Gewicht von Zinnober und Metacinnabarit berechnet, wieviel Moleküle HgS der Zinnober und der Metacinnabarit im gleichen Molekularvolumen enthalten, und gefunden, dass das Molekularvolumen von 21 HgS des Zinnobers sehr annähernd gleich sei dem von 20 HgS des Metacinnabarit, oder $7\,Hg_3S_3$ des ersteren gleich $10\,Hg_2S_2$ des letzteren. Als Minimum des Molekulargewichts nimmt er daher für Zinnober Hg_3S_3, für Metacinnabarit Hg_2S_2 an.

Rutil, Zinnstein und Zirkon gelten als isomorph, sie sollen daher analoge Zusammensetzung haben. Zirkon aber ist nach der Formel $ZrSiO_4$ zusammengesetzt, die beiden andern müssten demnach nach der Formel $TiTiO_4$ und $SnSnO_4$ zusammengesetzt sein, ihr der empirischen Formel entsprechendes

---

[1] Vergl. oben S. 234.
[2] Z. Kr. **17**, 501. 1890.
[3] Nach einem Referat in der Zeitschr. f. prakt. Geologie 1895, S. 180.

Molekulargewicht wäre mindestens zu verdoppeln. Die Polymorphie der Titansäure wäre alsdann durch die Polymerie erklärt. Es wäre aber auch möglich, dass im Zirkon eine Doppelverbindung vorläge, bestehend etwa aus ZrO_2 und und SiO_2, und Zirkon mit Rutil und Zinnstein gar nicht isomorph wäre; die Formähnlichkeit wäre nur ein Ausdruck entfernter Verwandtschaft und Zirkon stände zu Rutil oder Zinnstein in einem ähnlichen Verhältniss, wie Dolomit zu Eisenspath; dann läge natürlich kein Grund vor, die Formeln für jene beiden Mineralien zu verdoppeln und es liesse sich kein anderes Minimum des Molekulargewichtes angeben, als das der Formel TiO_2 und SnO_2 entsprechende.

Durch die Untersuchung von Kohlenstoffverbindungen ist Geuther[1] zu der Annahme einer zweiten, mit H_2SO_4 polymeren Schwefelsäure, $H_4S_2O_8$, der Dischwefelsäure geführt worden und die gerade bei den Sulfaten so häufige Dimorphie[2] findet nach Ansicht von Geuther ihre Erklärung in der Polymerie der Säure. Den Gyps betrachtet Geuther als wasserhaltiges Dicalciumsulfat $Ca_2S_2O_8.4H_2O$ und erklärt hieraus das Verhalten des Gypses beim Erwärmen. Durch Erwärmen auf 100° verliert Gyps drei Viertel seines Wassers und geht in die Verbindung $Ca_2S_2O_8.H_2O$ über; der zwischen 120° und 160° vollständig entwässerte Gyps nimmt leicht wieder Wasser auf, es ist jetzt $Ca_2S_2O_8$. Durch Erhitzen über 160° verliert er die Eigenschaft, sich schnell mit Wasser zu verbinden, und dies erklärt sich daraus, dass das Dicalciumsulfat nun in das Monocalciumsulfat $CaSO_4$, die dem Anhydrit entsprechende Modifikation, übergegangen ist.

So wie nun die Polymorphie von Sulfaten in der Polymerie der Säure eine Erklärung findet, so kann umgekehrt bei den Salzen anderer Säuren eine etwa vorkommende Dimorphie in der Polymerie ihrer Säure begründet sein, so meint Geuther, und führt als Beispiel dafür Kalkspath und Aragonit an. Der bei höherer Temperatur beständige Kalkspath wäre als das Salz der am einfachsten constituirten Säure, der Monokohlensäure H_2CO_3, und Aragonit als das Salz der Dikohlensäure $H_4C_2O_6$ zu betrachten.

So einleuchtend die Annahme von polymeren Säuren und ihren Salzen auch scheinen mag, so ist doch nicht zu vergessen, dass ein Beweis für die Existenz der polymeren Säuren noch nicht erbracht ist.

Sobald die Verbindungen eine etwas complicirtere Zusammensetzung haben, können wir oft gar nicht mehr entscheiden, ob es Salze seien oder nicht, ob in Salzen der Wasserstoff an die Säure, oder als Hydroxyl an das Metall gebunden sei, ob die Salze sauer oder basisch seien, und solange wir solche

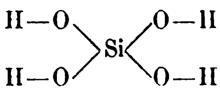
---

[1] Ann. Chem. 1883, **218**, 288.
[2] Beispiele siehe oben S. 173.

fundamentale Fragen nicht entscheiden können, fehlt allen weiteren Speculationen über die „Constitution" dieser Verbindungen jede Grundlage.

Silicate. Ganz besondere Schwierigkeiten stellen sich bei der Deutung der Silicate[1] ein; über die Mineralien, welche Kieselsäure enthalten, können wir oft nicht vielmehr aussagen, als dass es kieselsaure Salze sind. Ob in einer Verbindung diese oder jene Kieselsäure anzunehmen sei, ob sie ein einfaches Salz oder ein Doppelsalz sei, ob sie Krystallwasser oder Constitutionswasser enthalte, ob sie ein saures oder ein basisches Salz sei, auf alle diese Fragen können wir in den meisten Fällen eine bestimmte Antwort nicht geben.

Die freien Kieselsäuren sind der Untersuchung wenig zugänglich; in ihrer wässerigen Lösung sind sie kaum nachweisbar dissociirt und deshalb nicht reaktionsfähig; zudem sind sie sehr unbeständig, indem sie eine grosse Neigung zur Abspaltung von Wasser haben. Wir können daher mit ihnen nicht arbeiten wie mit andern Säuren, können nicht einmal ihre Zusammensetzung in freiem Zustande ermitteln, sondern sind darauf angewiesen, diese auf Grund gewisser Annahmen zu erschliessen. Durch seine der Untersuchung zugänglichen Verbindungen, wie das Chlorid, ist Silicium als vierwerthig erkannt worden; die wasserstoffreichste einfache Säure wäre hiernach nach der Formel H_4SiO_4 oder



zusammengesetzt.

Die freie Säure ist nicht sicher bekannt, wohl aber Mineralien, die als Salze dieser hypothetischen Säure aufgefasst werden können, z. B.:

Olivin Mg_2SiO_4 als normales Salz,
Dioptas H_2CuSiO_4 als saures Salz.

Man nennt die Säure H_4SiO_4 Orthokieselsäure, ihre Salze Orthosilicate. Bekannt sind auch Ester dieser Säure, z. B. Orthokieselsäureäthylester $Si(OC_2H_5)_4$, von der Säure dadurch abzuleiten, dass H durch C_2H_5 ersetzt ist.

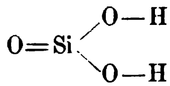
Ausser den einfachsten Orthosilicaten, die SiO_4 einmal enthalten, können auch alle die Silicate als Orthosilicate betrachtet werden, die SiO_4 mehr als einmal enthalten, z. B. Granat $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Derartige Verbindungen können aber schon mit dem gleichen Rechte anders gedeutet werden; so betrachtet C. Rammelsberg[2] ein Silicat, dass mehrere verschiedenwerthige basische Bestandtheile enthält, als einen Complex von Silicaten, nicht als ein einfaches Salz.

[1] Vergl. hierüber besonders die Ausführungen von P. Groth in dessen Tab. Uebersicht der Mineralien. 3. Aufl. S. 87—102 u. 103—131.
[2] Sitzgsber. d. K. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. 2. Juni 1892, S. 543.

Der Unterschied in der Auffassung tritt schon hervor bei so einfachen Verbindungen wie: **Phacelit** $KAlSiO_4$ und **Eukryptit** $LiAlSiO_4$; P. **Groth** betrachtet sie als einfache normale orthokieselsaure Salze, C. **Rammelsberg** aber als Complex von $K_4SiO_4.Al_4Si_3O_{12}$ und $Li_4SiO_4.Al_4Si_3O_{12}$. S. J. **Thugutt**[1] dagegen giebt dem Phacelit, oder vielmehr dem von ihm dargestellten Körper mit der Zusammensetzung des Phacelits die Constitutionsformel $2K_2Al_2Si_3O_{10}.K_2Al_2O_4$, weil sich ein Drittel Alkali und Thonerde bei Spaltungsversuchen anders verhält als die andern zwei Drittel.

Indem wir die Verbindung H_4SiO_4 als Orthokieselsäure annehmen, können wir uns von ihr andere Kieselsäuren ableiten unter der begründeten Annahme, dass durch den Austritt von Wasser aus der einen Säure andere hervorgehen. Wenn wir auch die abgeleiteten Säuren wegen ihrer Unbeständigkeit wenig kennen, so können wir doch Silicate als Verbindungen dieser Säuren ansprechen, so lange sie einfach genug zusammengesetzt sind.

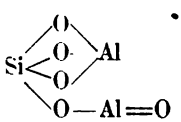
Wenn aus der Orthokieselsäure ein Molekül Wasser austritt, entsteht die Säure H_2SiO_3 oder:



die für sich bekannt ist und **Metakieselsäure** genannt wird; ihre Salze sind die **Metasilicate**. Als solche können betrachtet werden: **Enstatit**, $MgSiO_3$; **Diopsid**, $CaMg(SiO_3)_2$; **Tremolith**, $CaMg_3(SiO_3)_4$.

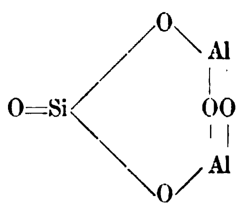
Analog können alle die Silicate, die SiO_3 mehrmals enthalten, als Metasilicate betrachtet werden, sie können aber gerade so wie Orthosilicate als Doppelverbindungen von einfacheren Salzen betrachtet werden. Eine Verbindung, die so einfach zusammengesetzt ist wie Al_2SiO_5, kann, wie **Groth** ausführt, als Orthosilicat und als Metasilicat betrachtet werden:

I.



oder

II.



Die beiden Verbindungen wären chemisch isomer.

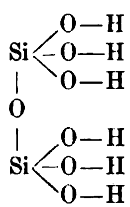
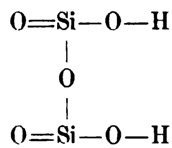
Nun giebt es in der That zwei chemisch ganz verschieden sich verhaltende Mineralien von der angegebenen empirischen Zusammensetzung, **Andalusit** und **Disthen**, und es entsteht die Frage, welchem von beiden die eine und

[1] Zur Chemie einiger Alumosilicate. N. Jb. IX. Beil.-Bd. 564.

welchem die andere Formel mit grösserer Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben wäre. Hierfür kann besonders als Anhalt dienen der grosse Unterschied in der Zersetzbarkeit jener Körper; da nämlich die Beobachtung in der Natur gelehrt hat, dass von den beiden kieselsauren Salzen eines Metalls das Metasilicat weit schwerer zersetzbar ist als das Orthosilicat[1] (Beispiel Enstatit $MgSiO_3$ und Olivin Mg_2SiO_4), so würde man den leichter zersetzbaren Andalusit als Orthosilicat (I), den Cyanit als Metasilicat (II) betrachten.

Besondere Schwierigkeiten bieten die thonerdehaltigen Augite und Hornblenden, die in der Hauptsache wie ein Metasilicat zusammengesetzt sind, aber kleine Mengen von Thonerde enthalten. Wie G. Tschermak gezeigt hat, kann für Augit angenommen werden, dass dem Metasilicat $CaMg(SiO_3)_2$ ein analog zusammengesetztes Salz einer Thonkieselsäure beigemischt sei, nämlich $MgAl_2SiO_6$ und die daraus abgeleiteten, in denen Mg durch Fe und Al_2O_3 durch Fe_2O_3 ersetzt ist.

Durch den Austritt eines zweiten Moleküls Wasser würde die Orthokieselsäure in wasserfreie Kieselsäure übergehen. Die andern Kieselsäuren, die zum Theil für sich bekannt sind, können daher nur von mehr als einem Molekül Orthokieselsäure abgeleitet werden. Die aus zwei Molekülen ableitbaren Kieselsäuren werden Dikieselsäuren genannt und als Orthodikieselsäure und Metadikieselsäure unterschieden, je nachdem sie von der einen oder von der andern abzuleiten sind. Die Formel der Orthodikieselsäure wäre demnach $H_6Si_2O_7$, die der Metadikieselsäure $H_2Si_2O_5$ oder

Die Orthodikieselsäure, $H_6Si_2O_7$, ist in freiem Zustand bekannt und es existirt von ihr ein Ester, der Orthodikieselsäureäthylester $Si_2O(OC_2H_5)_6$. Als normale Salze dieser Säure könnten nach Groth betrachtet werden der Barysilit $Pb_3Si_2O_7$ und Cordierit $Mg_3Al_6(Si_2O_7)_4$; ein solches Silicat könnte aber auch als Doppelsalz eines Orthosilicates und eines Metasilicates aufgefasst werden, denn es ist ja:

$$H_4SiO_4 + H_2SiO_3 = H_6Si_2O_7.$$

Die Metadikieselsäure, $H_2Si_2O_5$, ist für sich nicht bekannt; als ein normales Salz könnte der Petalit $LiAl(Si_2O_5)_2$ und Titanit $CaSiTiO_5$ angesehen werden, im letzteren wäre Ti an Stelle von einem Si getreten.

[1] P. Groth, l. c. S. 92.

Ausser diesen vier Kieselsäuren, als deren neutrale, basische oder saure Salze die Silicate betrachtet werden können, sind nach J. H. L. Vogt[1] gewisse Silicate Salze einer fünften hypothetischen Kieselsäure, die er Pyrokieselsäure nennt. Sie hätte die Formel $H_8Si_3O_{10}$ und wäre aus drei Molekülen Orthokieselsäure durch Austritt von zwei Molekülen Wasser abzuleiten:

$$3\,H_4SiO_4 - 2\,H_2O = H_8Si_3O_{10}.$$

Ein normales Salz dieser Säure wäre der Åkermannit, eine Verbindung, die aus mässig basischen, Al_2O_3-freien, CaO, MgO-Silicatschmelzflüssen krystallisirt und nach der Formel $R_4Si_3O_{10}$ zusammengesetzt ist, worin R = Ca mit etwas Mg, Mn, Fe u. s. w. ist. Dieses Silicat bildet nach Vogt mit dem analog zusammengesetzten Silicat des Gehlenit $R_3Al_2Si_2O_{10}$ in wechselnder Mischung die Mineralien der Melilithgruppe.

Je complicirter die Zusammensetzung eines Silicates wird, umso mehrdeutiger kann sie werden, und es kann die Frage aufgeworfen werden, ob es nicht zweckmässiger sei, anstatt die Silicate auf bestimmte, für sich zum Theil unbekannte Säuren zu beziehen, sich bei dem jetzigen Stande unseres Wissens mit der empirischen Formel zu begnügen oder unter andern möglichen Formeln diejenigen anzunehmen, durch die die Zusammensetzung am einfachsten und klarsten ausgedrückt werden kann. Aus solchen Rücksichten wurden z. B. die oben (S. 221) benutzten Formeln für die Mineralien der Glimmer- und Chloritgruppe[2] aufgestellt und auch die von V. Goldschmidt[3] für die Silicate gebildeten Typenformeln sollen in der Hauptsache Uebersicht schaffen und die Analogien hervortreten lassen; Constitutionsformeln sollen es nicht sein. Ebenso hat Rammelsberg[4] bei der Aufstellung seiner rationellen Silicatformeln die Constitution der Verbindungen nicht in Betracht gezogen; nur von dem einen Grundsatz geht er aus, dass ein Silicat, das zweiwerthiges Metall neben einwerthigem, dreiwerthiges neben zwei- oder einwerthigem Metall enthält, kein einfaches Silicat, sondern ein Doppelsilicat sei, bestehend aus wenigstens ebensoviel einfachen Salzen, als verschiedenwerthige Metalle im Silicat enthalten sind. Dieser Grundsatz ist natürlich rein subjektiv und findet nicht etwa in experimentellen Untersuchungen eine Stütze; die hiernach aufgestellten Formeln sind daher nicht im entferntesten als Constitutionsformeln zu bezeichnen; trotzdem sind sie nicht ganz zu verwerfen, da sie uns über die complicirt zusammengesetzten Silicate die Uebersicht erleichtern und hierdurch schon oft zu einer besseren Gruppirung geführt haben.

---

[1] J. H. L. Vogt, Mineralbildung in Schmelzmassen, S. 104—163.

[2] R. Brauns, Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe. N. Jb. 1894, I. 205—244; auch N. Jb. 1892, II. 18—24.

[3] Chem.-mineralog. Betrachtungen. Zeitschr. f. Kryst. 17, 25—66. 1889.

[4] Die chemische Natur der Mineralien. Berlin 1886.

Rammelsberg betrachtet wegen der grossen chemischen Aehnlichkeit des Siliciums und Kohlenstoffs die den normalen Carbonaten entsprechenden Silicate als die normalen, bezeichnet aber selbst diese Wahl als eine willkürliche. Seine normalen Silicate sind:

$$\overset{I}{R}_2SiO_3 — \overset{II}{R}SiO_3 — \overset{III}{R}_2Si_3O_9.$$

Die, welche bei gleicher Menge R nur halb soviel Si enthalten, nennt er Halbsilicate; und entsprechend werden die andern nach ihren Sättigungsstufen benannt und die folgenden unterschieden:

Zweifach saure Silicate: $\overset{I}{R}_2Si_2O_5 — \overset{II}{R}Si_2O_5 — \overset{III}{R}_2Si_6O_{15}$

Normale Silicate: $\overset{I}{R}_2SiO_3 — \overset{II}{R}SiO_3 — \overset{III}{R}_2Si_3O_9$

Halb-Silicate: $\overset{I}{R}_4SiO_4 — \overset{II}{R}_2SiO_4 — \overset{III}{R}_4Si_3O_{12}$

Drittel-Silicate: $\overset{I}{R}_6SiO_5 — \overset{II}{R}_3SiO_5 — \overset{III}{R}_2SiO_5$

Viertel-Silicate: $\overset{I}{R}_8SiO_6 — \overset{II}{R}_4SiO_6 — \overset{III}{R}_8Si_3O_{18}$

Nach dem Sauerstoffverhältniss in den Basen und Säuren

$$\overset{I}{R}_2O,\ \overset{II}{R}O : SiO_2;\ \overset{I}{R}_4O_2,\ \overset{II}{R}_2O_2 : SiO_2$$

wurden und werden von manchen auch noch die normalen Silicate als Bisilicate, die Halb-Silicate als Singulosilicate u. s. w. bezeichnet.

Die normalen Silicate Rammelsbergs entsprechen unseren metakieselsauren Salzen, die Halb-Silicate unseren Orthosilicaten, die zweifachsauren Silicate unseren metadikieselsauren Salzen; die Drittel- und Viertel-Silicate sind basische Salze einer der oben genannten Kieselsäuren.

So fasst jeder Forscher die Silicate so auf, wie es ihm von seinem Standpunkt aus zweckmässig erscheint, und die Versuche, die Silicate nach ihrer Zusammensetzung systematisch zu ordnen, werden sich solange durch die Rücksicht auf Einfachheit, Uebersichtlichkeit und Anschaulichkeit leiten lassen, als uns die wahre Constitution noch unbekannt ist. Deswegen können wir auch nicht den einen oder andern Versuch als geradezu verfehlt bezeichnen, sondern werden nur einen als besser gelungen einem andern gegenüber beurtheilen, und so würden wir der von Groth durchgeführten Gruppirung den Vorzug geben gegenüber der von Rammelsberg.

Weitere Aufklärung über die Constitution der Silicate sind vielleicht von Versuchen zu erwarten, wie sie früher von Lemberg und in neuerer Zeit[1] von Thugutt angestellt worden sind, und die darauf hinzielen, bei einer

---

[1] Die von Clarke und Schneider unternommenen Versuche, aus dem Maasse der durch trockenes Salzsäuregas bewirkten Zersetzung die Zahl der MgOH-Gruppen zu ermitteln, sind als verfehlt zu bezeichnen, weil die beobachteten Zersetzungen

Temperatur, bei der molekulare Umlagerungen als ausgeschlossen gelten können, durch Einwirkung von Wasser oder Lösungen auf die Silicate Spaltungsprodukte darzustellen und aus deren Zusammensetzung einen Einblick in die Constitution zu gewinnen, zunächst wenigstens über die Bindung der Atome und das Minimum des Molekulargewichtes Aufklärung zu suchen.

Wie wir schon anderer Stelle[1] gesehen haben, können aus dem Natronnephelinhydrat $4Na_2Al_2Si_2O_8.5H_2O$ durch Behandlung desselben mit wässerigen Lösungen Verbindungen dargestellt werden, die nach ihrer Zusammensetzung in die Sodalithreihe zu setzen sind und nach den chemischen Untersuchungen von Lemberg[2] können sämmtliche Glieder der Sodalithreihe als Abkömmlinge dieses Natronnephelinhydrats aufgefasst werden, entstanden durch den Ersatz des in demselben enthaltenen Krystallwassers durch ein Natronsalz. Diese Auffassung fand eine Bestätigung durch die Untersuchungen von Thugutt[3], die zu dem Ergebniss führten, dass in den Sodalithen das Alumosilicat $Na_2Al_2Si_2O_8$ und ein Natriumsalz in dem Verhältniss 3 : 2 oder 4 : 2 vereinigt seien. Beide Forscher halten somit die Mineralien der Sodalithgruppe für Molekülverbindungen und nicht, wie andere[4], für Atomverbindungen.

Durch weitere Untersuchungen hat Thugutt[5] nachweisen können, dass dem einen Theil der Gesammtthonerde im Sodalith, und ebenso im Nephelin und Kaolin, eine andere chemische Rolle zukomme als dem andern Theil, und hat so aus den Spaltungsprodukten Schlüsse auf die Constitution und das Minimum des Molekulargewichts ziehen können. Aus dem Natronnephelinhydrat $4Na_2Al_2Si_2O_8.5H_2O$ geht nach genügend langer Digestion mit zweiprocentiger Kaliumcarbonatlösung bei ca. 200° der dritte Theil der Thonerde als Natriumaluminat in Lösung, während ein Kaliumnatrolith zurückbleibt; der Process verläuft nach der Gleichung:

$$3(4Na_2Al_2Si_2O_8.5H_2O) + 8K_2CO_3 + 9H_2O = 8Na_2CO_3 + \\ 8(K_2Al_2Si_3O_{10}.3H_2O) + 4Na_2Al_2O_4.$$

Wird Natronnephelinhydrat mit destillirtem Wasser erhitzt, so bildet sich anfangs neben Natronnatrolith und Natriumaluminat auch etwas Nakrit ($H_2Al_2Si_2O_8.H_2O$) neben Natriumhydroxyd, aus den beiden letzteren geht aber

nicht durch trockenes, sondern durch feuchtes Salzsäuregas bewirkt wurden, alle ihre Schlüsse aber auf der Voraussetzung basirten, dass das Gas trocken gewesen sei. (Vergl. Clarke und Schneider, Experimentaluntersuchungen über die Constitution der natürlichen Silicate. Zeitschr. f. Kryst. **18**, 391. R. Brauns, N. Jb. 1894, I. 205. Zeitschr. f. anorgan. Chemie **8**, 348. 1895.)

[1] Vergl. oben S. 317.

[2] In der Zeitschr. der Deutschen geol. Gesellsch. 1876—1888.

[3] Mineralchem. Studien. Dorpat 1891.

[4] Vergl. darüber W. C. Brögger und H. Bäckström, Die Mineralien der Granatgruppe. Zeitschr. f. Kryst. **18**, 209—276. 1891.

[5] Zur Chemie der Alumosilicate. N. Jb. Beil.-Bd. IX, 554—624. 1895.

schliesslich wieder Natrolith hervor, so dass auch bei diesem Process das Natronnephelinhydrat in Natrolith und Natriumaluminat zerfällt. Nach dem Verlauf dieser Reaktion kommt dem Natronnephelinhydrat wenigstens ein dreimal so grosses Molekulargewicht zu, als bisher angenommen wurde, und nach den Spaltungsprodukten wäre seine Constitutionsformel:

$$4(2\,Na_2Al_2Si_3O_{10}.Na_2Al_2O_4).15\,H_2O.$$

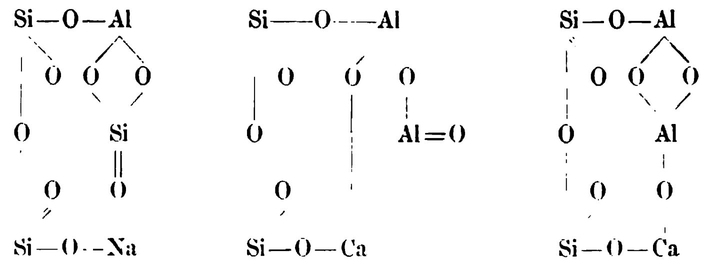
Aus der Schmelze des entwässerten Natronnephelinhydrat krystallisirt beim schnellen Abkühlen ein allem Anscheine nach trikliner Natronanorthit, aus dem sich gleichfalls ein Drittel des Natriums und Aluminiums abspalten lässt, während Natrolith zurückbleibt, das Molekulargewicht des Natronanorthits $Na_2Al_2Si_2O_8$ ist daher mindestens zu verdreifachen und seine Constitutionsformel wäre: $2\,Na_2Al_2Si_3O_{10}.Na_2Al_2O_4$.

Der Kalifeldspath (Sanidin) $KAlSi_3O_8$ geht bei Behandlung mit zweiprocentiger Aetzkalilösung unter Abspaltung von Kieselsäure in andere Verbindungen über, die nicht genau analysirt werden konnten; das, was ermittelt werden konnte, steht mit der Annahme nicht in Widerspruch, dass der Kalifeldspath Kalinatrolith, Kalialuminat und Kieselsäure als nähere Bestandtheile enthalte; seine Formel wäre:

$$2\,K_2Al_2Si_3O_{10}.K_2Al_2O_4.12\,SiO_2.$$

Der Feldspath zeigt uns wieder, wie sehr die Ansichten über die Bindung der Atome und die Constitution der Silicate auseinander gehen. P. Groth betrachtet den Kalifeldspath und den ihm ganz analogen Natronfeldspath, $NaAlSi_3O_8$, als ein Salz der Metadikieselsäure und der Metakieselsäure, welche dadurch verbunden sind, dass Aluminium den Wasserstoff beider vertritt. Von dem Natronfeldspath oder Albit würde sich der damit isomorphe Kalkfeldspath oder Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$, dadurch ableiten, dass Al an die Stelle von einem Si, Ca an die von Na getreten ist und Ca mit dem schon vorhanden gewesenen Al in Bindung tritt; R. Brauns denkt sich Ca mit dem neu eintretenden Al in Verbindung und bekommt dadurch eine etwas abweichende Formel. Nach diesen Anschauungen wären die Strukturformeln für Albit und Anorthit:

Albit nach P. Groth — Anorthit nach P. Groth — Anorthit nach R. Brauns



Rammelsberg[1] dagegen giebt dem Albit eine ganz andere rationelle Formel, indem er ihn als mehrfaches Doppelsalz betrachtet, und die Formel folgendermaassen schreibt:

$$\begin{Bmatrix} Na_2Si_2O_5 + Al_2Si_6O_{15} \\ Na_2\,Si\,O_3 + Al_2Si_3O_9 \end{Bmatrix}$$

So lange nicht die eine oder die andere Formel als die allein richtige erkannt ist, haben wir zwischen allen die Wahl und würden der Albitformel, wie sie Groth aufgestellt hat, und der durch R. Brauns umgestalteten Anorthitformel den Vorzug geben, weil sie die einfachsten und anschaulichsten sind.

Sodalith. Wenn Sodalith ein Natronnephelinhydrat ist, in dem das Krystallwasser durch Chlornatrium ersetzt ist, müssen sich aus ihm Spaltungsprodukte darstellen lassen, die mit denen aus Natronnephelinhydrat Uebereinstimmung zeigen. Die Untersuchungen Thugutts haben ergeben, dass in der That der Sodalith ein Drittel Natrium und Thonerde in Form von Aluminat abspaltet und bei der Behandlung mit kohlensaurer Kalilösung in Kalinatrolith übergeht, während Chlornatrium (oder überhaupt das hinzuaddirte Salz) frei wird. So zerfällt der blaue Chloridsodalith aus dem Eläolithsyenit von Ditró nach der Gleichung:

$$3\,Na_2Al_2Si_2O_8.2\,NaCl + 2\,K_2CO_3 + 6\,H_2O = 2\,Na_2CO_3 + 2\,NaCl$$
$$+ 2(K_2Al_2Si_3O_{10}.3H_2O) + Na_2Al_2O_4.$$

Nach dem Verlauf dieser Reaktion würde die Sodalithformel folgenden Ausdruck erhalten:

$$2\,Na_2Al_2Si_3O_{10}.Na_2Al_2O_4.2\,NaCl.$$

Da der Sodalith als Abkömmling des Natronnephelinhydrats, dessen Constitutionsformel $8\,Na_2Al_2Si_3O_{10}.4\,Na_2Al_2O_4.15\,H_2O$ ist, aufzufassen ist, so wäre sein Molekulargewicht wenigstens zu vervierfachen und die Constitutionsformel des Sodalith wäre:

$$8\,Na_2Al_2Si_3O_{10}.4\,Na_2Al_2O_4.8\,NaCl.$$

Tritt hierin $4\,Na_2SO_4$ an Stelle von $8\,NaCl$, so haben wir die Constitutionsformel des Sulfatsodalith oder Noseans; wird $8\,NaCl$ durch $4\,Na_2S_2$ ersetzt, so entspricht die Formel der des Ultramarin.

Wirkt destillirtes Wasser auf Sodalith ein, so verläuft der Process ähnlich wie bei der Einwirkung von destillirtem Wasser auf Natronnephelinhydrat. Es zerfällt der Sodalith in Natrolith, Natriumaluminat und Chlornatrium als Hauptprodukte, und untergeordnet bildet sich ein nakritartiges Silicat unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd.

So wie Sodalith in Natrolith u. s. w. gespalten werden kann, kann umgekehrt aus Natrolith u. s. w. die ursprüngliche Sodalithverbindung wieder her-

[1] Die chemische Natur der Mineralien. 1886. S. 46.

gestellt werden, so dass die auf Grund der Spaltungen abgeleitete Constitutionsformel des Sodalith in den Synthesen eine Bestätigung findet.

Nephelin und Eläolith sind beide nach der Formel

$$K_2Na_8Al_{10}Si_{11}O_{42}$$

zusammengesetzt und ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden scheint nicht zu bestehen. Bei Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung gehen sie unter Austritt von Aluminat in Kalinatrolith über nach der Gleichung:

$$3K_2Na_8Al_{10}Si_{11}O_{42} + 8K_2CO_3 + 33H_2O = 11(K_2Al_2Si_3O_{10}.3H_2O) + 4Na_2Al_2O_4 + 8Na_2CO_3.$$

Ob das Kalium des Nephelins in dessen Natrolithbestandtheil oder in dessen Aluminat vorhanden sei, lässt sich nicht entscheiden; wird das erstere angenommen, so wäre die Constitutionsformel des Nephelin und Eläolith:

$$8Na_2Al_2Si_3O_{10}.4Na_2Al_2O_4.3K_2Al_2Si_3O_{10}.$$

Das Molekulargewicht wäre gegen das bisher angenommene wenigstens zu verdreifachen und der Nephelin könnte als ein Sodalith aufgefasst werden, in dem das Chlornatrium durch Kalinatrolith ersetzt ist.

Kalinephelin und die Glimmergruppe. Wenn künstlich dargestellter Kalinephelin, $K_2Al_2Si_2O_8$, der in seiner Zusammensetzung dem seltenen Mineral Phacelit entspricht, bei 200—230° mit destillirtem Wasser digerirt wird, so verläuft der Process anders als bei Natronnephelin, indem er in ein in Salzsäure schwer lösliches, glimmerartiges Produkt und freies Alkali gespalten wird. Die Hauptreaktion verläuft nach der Gleichung:

$$4K_2Al_2Si_2O_8 + 3H_2O = 2KH_3Al_4Si_4O_{16} + 6KOH.$$

Da dem Kalinephelin die Constitutionsformel

$$2K_2Al_2Si_3O_{10}.K_2Al_2O_4$$

zugesprochen wird und seine empirische Formel mit der des Kaliglimmers $(K,H)_2Al_2Si_2O_8$ übereinstimmt, und aus dem Kalinephelin eine dem Kaliglimmer ähnlich zusammengesetzte, in Salzsäure gleichfalls schwer lösliche Verbindung übergeführt werden kann, so liegt die Vermuthung nahe, dass beide Verbindungen wesentlich gleich constituirt seien, also beide ein Drittel Thonerde und Alkali (oder Constitutionswasser) anders gebunden enthalten, als die übrigen zwei Drittel. Die Constitutionsformel des Kaliglimmers wäre dann:

$$K_2H_2Al_4Si_6O_{20}.H_2Al_2O_4.$$

In den natürlichen Kaliglimmern ist jedoch das Verhältniss von K:H und der Basen zur Kieselsäure nicht constant. Dies wird erklärt durch die Annahme, dass sich K und H in dem Complex $R_2Al_2Si_3O_{10}$, der allen Kaliglimmern gemeinschaftlich ist, und dessen Molekulargewicht zu vervielfachen (versechsfachen) wäre, in wechselndem Verhältniss vertreten, und durch die

weitere Annahme, dass die basischen Glieder den Complex $R_2Al_2O_4$ enthalten. Unter diesen Annahmen wären die Constitutionsformeln der Kaliglimmer:

$$K_6H_6Al_{12}Si_{18}O_{60}$$
$$K_4H_8Al_{12}Si_{18}O_{60}$$
$$K_9H_3Al_{12}Si_{18}O_{60}.H_6Al_6O_{12}$$
$$K_6H_6Al_{12}Si_{18}O_{60}.H_6Al_6O_{12}.$$

Kaolin von Karlsbad wurde mit zweiprocentiger Kalilauge bei 200° erhitzt und hierdurch in Kalinatrolith und Kalialuminat umgewandelt nach der Gleichung:

$$3(H_2Al_2Si_2O_8.H_2O) + 6KOH = 2(K_2Al_2Si_3O_{10}.3H_2O) + 3H_2O + K_2Al_2O_4.$$

In Kaolin spielt demnach ein Drittel Thonerde eine andere Rolle als die übrigen zwei Drittel und sein Molekulargewicht muss wenigstens verdreifacht werden; seine Constitutionsformel wäre:

$$2H_2Al_2Si_3O_{10}.H_2Al_2O_4.3H_2O.$$

Diese Versuche geben vielleicht den Weg an, auf dem wir das eine Ziel erreichen können, die Bindung der Atome im Molekül zu ermitteln; das andere Ziel, die Molekulargrösse zu bestimmen, können wir durch sie nicht erreichen. Zu diesem Ziel führt uns vielleicht in ihrer weiteren Entwicklung die physikalische Chemie. Wenn wir erst einmal für die festen Lösungen unter den Mineralien das Molekulargewicht werden bestimmen können, werden wir für sie auch Formeln aufstellen können, die uns von ihrer Constitution und vielleicht auch von ihrem Energieinhalt ein vollkommeneres Bild geben als unsere jetzigen Formeln, und dann können vielleicht durch die Gestalt der Formeln die chemischen Eigenschaften in ähnlicher Weise zum Ausdruck gebracht werden, wie durch die Krystallformen gewisse physikalische Eigenschaften.

„Wir sehen schon im Geiste“, um mit den Worten Du Bois-Reymond's[1] zu reden, „die Strukturchemie der Krystallographie die Hand reichen; wir sehen die Atome mit ihren gezählten Werthigkeiten Räume bestimmter Gestalt ausfüllen und die Werkstücke zum Baue der Krystalle liefern.“

---

[1] Aus der Antwort auf die Antrittsrede von C. Klein in der Preuss. Akad. der Wissensch (Sitzungsber. **33**, 653, 1887). Vergl. F. Becke, T. M. M. **10**, 466.

Nachtrag.

Neuere Untersuchungen scheinen geeignet, auf die Beziehungen zwischen den krystallographischen und physikalischen Eigenschaften einerseits und dem Atomgewicht andrerseits Licht zu werfen.

Nachdem A. E. Tutton[1] gefunden hat, dass in den streng isomorphen, rhombischen Sulfaten von Kalium, Rubidium, Cäsium (K_2SO_4, $RbSO_4$, $CsSO_4$) die gesammten krystallographischen Eigenschaften Funktionen des Atomgewichts des in ihnen enthaltenen Metalls sind, hat G. Linck[2] festgestellt, dass die Krystalle der Elemente oder ihrer Verbindungen allgemein in ein periodisches System geordnet werden können, dass überall zwischen den Krystallen der katameren (*κατὰ μέρος* = der Reihe nach geordnet) Elemente oder ihrer analogen Verbindungen Aehnlichkeit in morphologischer und physikalischer Richtung vorhanden ist, vorausgesetzt, dass die Krystalle der gleichen Modifikation angehören; dass ferner die Aenderung jener Eigenschaften gesetzmässig erfolgt, derart, dass sich die geometrischen und physikalischen Constanten in gleicher Weise katamer anordnen wie die Atomgewichte der in analogen Verbindungen wechselnden Elemente, und jene Constanten mit steigendem Atomgewicht entweder zu- oder abnehmen. Die Aenderung ist demnach eine gesetzmässige und steht in direkter Abhängigkeit von dem Atomgewichte der Elemente. G. Linck bezeichnet diese Erscheinung als katamere Eutropie oder Eutropie kurzweg (von *εὐτροπή* = regelmässige Aenderung).

In einer weiteren Abhandlung weist G. Linck[3] nach, dass die wirklichen Volumina der verschiedenen chemischen Verbindungen, wenn sie in äquivalenten Krystallen ausgebildet sind, in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander stehen, nämlich die Gewichte äquivalenter Volumina in demselben Verhältniss, wie die Molekulargewichte, und dass die Volumina innerhalb einer eutropischen Reihe mit dem Molekular- bezw. Atomgewichte steigen und die Gewichte äquivalenter Volumina stets mit steigendem Atomgewichte steigen. Unter Volumen ist hierbei nicht das Molekularvolumen im bisherigen Sinne (Seite 200) verstanden, sondern das Volumen des kleinsten Krystalls als Produkt aus den geometrischen Constanten. Es ergiebt sich somit, dass zwischen den geometrischen Constanten, dem specifischen Gewicht und dem Molekulargewicht ein gesetzmässiger Zusammenhang besteht, und es ist möglich, einen dieser Werthe aus den andern zu berechnen.

---

[1] Z. Kr. **24**, 1—77. 1895.
[2] Z. phys. Ch. **19**, 193—200. 1896. W. Ortloff, ebenda 201—227.
[3] Z. Kr. **26**, 280—296. 1896.

Register.